Ausgegeben am 16. Dezember 1953

BAND 133 NOVEMBER 1953 HEFT 2/3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG UND GIESSEN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus dem Werkstoffhauptlaboratorium der Siemens und Halske AG., Berlin

Schaaffs, W., Die rhythmische Kristallisation des Kaliumbichromats (mit 5 Abb.) . . . 65

Aus den Laboratorien der Firma Kalle & Co., A.-G., Wiesbaden-Biebrich

Stawitz, J., H. Krämer und W. Klaus, Oberflächenspannung und Membranbildung von Zelluloseäthern in wäßriger Lösung (mit 7 Abb.) 69

von Antropoff, A. und G. Lietz (Bonn/Rh.), Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken [V. Die Adsorptionswärme von Argon an aktiver Kohle] (mit 4 Abb.) 76

Aus dem photochemischen Forschungslaboratorium Vác (Ungarn)

Evva, F., Über die Lichtstreuung von solvatisierten Kolloidteilchen I. [Der Einfluß der Schutzkolloidsolvathülle auf die Trübung von Silberchloridhydrosole. Theoretische und experimentelle Grundlagen] (mit 8 Abb.) . . 79

From the Research Laboratory of Gestetner Ldt., Tottenham-London

de Waele, A. and Mrs. G. L. Lewis, The Rheological Diagram (with 4 illustrations) . . . 86

Aus dem Laboratorium der Norddeutschen Seekabelwerke A. G., Nordenham

Kortsch, W., Über innere Spannungen in Polyäthylen-Isolationshüllen von Seekabeln I. Mitteilung (mit 6 Abb.) 91

Aus der Abteilung Chemische Industrie, Ingenieurwissenschaftliche Fakultät der Nationaluniversität Jokohama, Japan

Tamaru, K., Über die Naßoxydation von Kohlenstoff (mit 5 Abb.) 97

Aus dem Laboratorio de Virus, Instituto Butantan und Secção de Microscopia Elektrônica da Universidade de São Paulo, Brasilien

Souzo Santos, P., Vallejo-Freire, A. und Souzo Santos, H. L., Electron Microscope Studies on the Aging of Amorphous Colloidal Aluminium Hydroxide (with 12 figures) . . 101

Aus dem Chemischen Laboratorium der Lucknow-Universität, Indien

Bose, A. N. und Misra, J., Viskositätsmessungen an dem System: Wasser-Natrium-Caprylat mit verschiedenen Alkoholen. Teil I . . . 108

Aus dem Chemischen Laboratorium der Lucknow-Universität, Indien

Bose, A. N. und J. Misra, Viskositätsmessungen an dem System: Wasser/Natrium-Krotonat mit verschiedenen Alkoholen Teil II . 110

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im Technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Ehlers, J. F., Beitrag zur Frage des Einflusses von Grenzflächen auf die Polymerisation (mit 8 Abb.) 112

Fortsetzung 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Aus der Chemischen Abteilung der Borden Company, Bainbridge, N. Y.

Dean, R. B., Die Sorption von Dämpfen durch monomolekulare Schichten VIII (mit 2 Abb.) 117

Aus dem Mannesman-Forschungsinstitut, Duisburg-Huckingen

Pepperhoff, W. Strömungsdoppelbeugung in leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen (mit 3 Abb.) 123

Aus der Forschung Abt. V der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A. G., Oderbruch, Rhld.

Bartunek, R., Zellulosefaser und Ionen-, Dipol- und Molekül-Komplexe — die Kolloidik und eine noch vernachlässigte Dimension (mit 6 Abb.) 125

Wissenschaftliche Kurzberichte

Herdan, G. (Bristol), Estimation of Heterogeneity from Diffusion Measurements 131

From Chemical Examiner's Research Laboratory, Agra, India

Tewari, Narain S., A New Paper Chromatographic Technique for the Detection and Identification of Inorganic Irons 132

Tagungsberichte

v. Eichborn, J. L., Tagung der Arbeitsgemeinschaft für Schwebstofftechnik im Physikalischen Institut der Universität Mainz vom 17. bis 19. 10. 1953 133

Berichtigung

Hoyer, H. (Leverkusen), Ultrarotspektroskopische Untersuchung über Wasserstoffbrücken in NAPHTHOL-AS und verwandten Verbindungen 135

Bücherbesprechungen 136

Referate 138

Autoren-Register 155

Sach-Register 164

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt Nr. 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 133 November 1953 Heft 2/3

Aus dem Werkstoffhauptlaboratorium der Siemens und Halske AG., Berlin

Die rhythmische Kristallisation des Kaliumbichromats

Von Werner Schaaffs

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Oktober 1953)

Inhaltsübersicht

1. Das Problem des Zusammenhanges zwischen rhythmischer Kristallisation und Wirkungsquantum.
2. Experimentelle Schwierigkeiten bei der Erzeugung rhythmischer Kristallisationen.
3. Die rhythmische Kristallisation des Kaliumbichromats.
4. Das Verfahren zur Auswertung der Präparate und das Ergebnis des Experiments.
5. Zusammenfassung.

1. *Das Problem des Zusammenhanges zwischen rhythmischer Kristallisation und Wirkungsquantum.*

Bei den rhythmischen chemischen Reaktionen, die meist als Liesegangsche Ringe (im engeren Sinne) bezeichnet werden, treten zwei verschiedene Stoffe miteinander in Wechselwirkung. Auf Grund wellenmechanischer Betrachtungen wurde für solche Systeme vom Verfasser eine Formel angegeben und nachgeprüft (1). Diese Formel besagte, daß das achtfache Produkt aus der Molekülmasse des in stark überschüssiger Menge diffundierenden Stoffes aus dem Abstand der Liesegangschen Ringe und aus ihrer Bildungsgeschwindigkeit den Wert des Wirkungsquantums ergeben soll.

Die gleichen wellenmechanischen Betrachtungen, die in einer späteren Arbeit dargestellt werden sollen, fordern, daß das den rhythmischen chemischen Reaktionen nahe verwandte Phänomen der rhythmischen Kristallisationen durch eine ähnliche Formel zu beschreiben ist. Es soll für eine rhythmische Kristallisation ohne Überdeckungen sein

$$2 \cdot m \cdot a \left(\frac{a}{\Delta t}\right) = 2\, m \frac{a^2}{\Delta t} \gtrsim h. \qquad [1]$$

Dies besagt, daß das doppelte Produkt aus der Masse m der Moleküle, die sich in Rhythmen zu Kristallaggregaten zusammensetzen, aus dem Abstand a der Rhythmen und aus ihrer Bildungsgeschwindigkeit $a/\Delta t$ bei der Auswertung einer größeren Zahl von Präparaten einen Häufungspunkt beim Werte des Wirkungsquantums besitzt. Beiderseits dieses Häufungspunktes fällt die Verteilungskurve der zu messenden Werte $2\,ma^2/\Delta t$ ab, doch so, daß dieses zu kleinen Werten hin schnell, zu großen Werten hin ganz allmählich erfolgt. Wir haben diese letzteren Aussagen in Formel [1] durch die Zeichen $\gtrsim$ an Stelle eines Gleichheitszeichens zum Ausdruck gebracht. Bei Verwendung des Molekulargewichts M und der Loschmidtschen Zahl N_L nimmt die Formel [1] die Gestalt an:

$$2 \cdot M \cdot \frac{a^2}{\Delta t} \gtrsim h \cdot N_L = 4 \cdot 10^{-3}\ \text{erg sec}. \qquad [1a]$$

2. *Experimentelle Schwierigkeiten bei der Erzeugung rhythmischer Kristallisationen*

Rhythmische Kristallisationen und rhythmische chemische Reaktionen werden vielfach unter dem Oberbegriff „Zonenbildungen in kolloidalen Medien" zusammenfassend behandelt, wie es insbesondere durch E. Küster (2) geschehen ist. Diese zusammenfassende Behandlung halten wir berechtigt, weil in wellenmechanischen Gesichtspunkten die gemeinsame Grundlage beider Erscheinungen gefunden werden kann.

Bei der Durchsicht der Literatur über rhythmische Kristallisationen, insbesondere in dem erwähnten Buch von Küster, ist dem Verfasser aufgefallen, daß nur in wenigen Fällen eine Kristallisation vorliegt, die wir hier als „rhythmische Kristallisation ohne Überdeckungen" bezeichnen wollen. Im allgemeinen bleibt von der auskristallisierenden Substanz eine gewisse Menge im Untergrund gleichmäßig verteilt bestehen, oder die Kristallisationen schliessen sich ohne Zwischenräume so aneinander an, daß ausgedehnte Kristallgebilde mit Bändern und Streifen entstehen, oder

es finden die Kristallisationen in etwas verschiedenen Ebenen statt, so daß schuppenartige Überlappungen die Folge sind. Systematische Untersuchungen an Kupfersulfat, Ammoniumsulfat, Silbernitrat, Kaliummonochromat und Kaliumferrocyanid zeigten, daß es relativ leicht ist, schöne und gleichmäßige Zonenbildungen dieser letzteren Art zu erzeugen, aber schwer, rhythmische Kristallisationen ohne Überdeckungen. Wir verstehen darunter solche, bei denen nicht nur die einzelnen Zonen voneinander durch substanzfreie Gebiete getrennt sind, sondern auch die Rhythmenbildungen nicht zu sehr durch Strömungen oder Unstetigkeitslinien beeinflußt sind, wie sie z. B. bei Ammoniumsulfat auftreten können. Nur für diese Rhythmen sollen die oben angegebenen Formeln [1] und [1a] gelten. Die anderen Rhythmen mit Überdeckungen befolgen mehr eine Gesetzmäßigkeit, wie sie durch den Faktor 8 bei den rhythmischen chemischen Reaktionen beschrieben wird. Über sie wird in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

Da die meisten auf diesem Gebiet untersuchten Substanzen anorganischer Natur sind, ist Wasser das gegebene Lösungsmittel, aus dem heraus die rhythmische Kristallisation zu erfolgen hat. Die Benutzung ganz reinen Wassers erweist sich aber als unzweckmäßig. Wenn man nämlich einen Tropfen wäßriger Lösung eines Stoffes auf eine Glasplatte setzt und ihn dann zu einer größeren Kreisfläche auszubreiten sucht, so zieht er sich unter Einwirkung von Oberflächenspannungen im allgemeinen so zusammen, daß er eine Umrandung aus ungleichmäßig langen konkaven Bögen annimmt. Daher wird zweckmäßigerweise dem Wasser ein Zusatz von 0,6 bis 0,75 % Gelatine gegeben, so daß ein kreisförmig ausgebreiteter Tropfen seine Gestalt einigermaßen behält und später konzentrische nach außen ziemlich gleichmäßig konvexe Zonenbildung aufweist.

An sich ist die Anwesenheit von Gelatine für die Bildung rhythmischer Kristallisationen nicht notwendig. Diese verlaufen ohnedies so langsam, daß die für die Erfüllung der Gleichungen [1] und [1a] notwendigen Geschwindigkeiten erreicht werden. Bei chemischen Reaktionen liegen die Dinge anders. Die Reaktionen erfolgen normalerweise viel zu schnell, als daß Zonenbildungen sichtbar werden könnten. Daher muß die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer mit Hilfe von Gelatine auf den erforderlichen kleinen Geschwindigkeitsbereich herabgedrückt werden.

3. *Die rhythmische Kristallisation des Kaliumbichromats*

Derjenige Stoff, der die vorgenannten Bedingungen nach den Beobachtungen des Verfassers am leichtesten und einwandfreiesten erfüllte, war Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$, und zwar in einer Konzentration von 5 Gew. % in einem mit 0,6 bis 0,75 % Gelatine versetzten destillierten Wasser. Die auf saubere Glasplatten gesetzten Tropfen dieser Lösung wurden dort ausgebreitet, bis sie rundliche Präparate von 1,5—3,0 cm ⌀ ergaben. Die Zahl der entstehenden und auch auswertbaren Kristallisationszonen lag zwischen 15 und 70.

Es wurden nur solche Präparate zur späteren Auswertung zugelassen, bei denen sich die Zonen einigermaßen zentralsymmetrisch bildeten. Diese Auswahl hat folgenden Grund. Bei der Beobachtung der Präparate unter dem Mikroskop kann es vorkommen, daß durch geringe Abweichungen der Präparatfläche von der Horizontalen oder durch Luftströmungen vom Fenster, von der Heizung oder dem Beobachter her eine starke Einseitigkeit in der Verdunstung des Wassers im Präparat und damit auch in der Zonenbildung eintritt. Eine solche überlagerte Strömungsgeschwindigkeit kann nicht in Rechnung gestellt werden, da das Mikroskop meist nur einen kleinen Teil des Präparats zu übersehen gestattet und die Strömungen meistens auch nicht konstant genug sind.

Die Bildung der Rhythmen oder Zonen zeigt Formen, wie sie die Abb. 1 und 2 wiedergeben. Jedesmal bei Entstehung einer Zone wird eine Stromtaste gedrückt, so daß auf dem mit einer Geschwindigkeit von 0,1 cm/sec gezogenen Papier eines Tintenschreibers eine Zeitmarke entsteht.

Die Messung der Abstände a der Rhythmen bzw. der Zonenbreiten wird bei großen Werten verhältnismäßig genau, bei kleinen recht ungenau. Die Okularskala wies 100 Striche mit einem Abstand von 10^{-3} cm voneinander auf. Die Registrierung der Zeitspannen Δt wird bei Rhythmen kleineren Abstandes und geringer Vergrößerung des Mikroskopes dadurch erleichtert, daß man die Möglichkeit hat, die Verhältnisse rechts und links der Beobachtungsrichtung in Rechnung zu stel-

Abb. 1 und 2. Beispiele rhythmischer Kristallisationen (ohne Überdeckungen) in $K_2Cr_2O_7$. Der Durchmesser der beiden Abbildungen entspricht einer Strecke von 0,18 cm

len, während dieses bei starker Vergrößerung und großen Rhythmen erheblich erschwert ist. Aus den Beobachtungen ergibt sich für diejenigen Werte von $2\,Ma^2/\Delta t$, die um den Wert $4 \cdot 10^{-3}$ herum liegen, ein mittlerer Fehler von $\pm\ 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ erg sec.

4. *Das Verfahren zur Auswertung der Präparate und das Ergebnis des Experiments*

Bei der Auswertung der Präparate werden die äußersten und innersten Zonen weggelassen, weil sie sich unter Umständen bilden, die den theoretischen Voraussetzungen, die zu den Formeln [1] und [1a] führen, am wenigsten zu entsprechen scheinen. Auch zeigt die Erfahrung, daß im mittleren Zonenbereich eines Präparats die wenigsten Verwerfungen auftreten. Man wird also unter dem Mikroskop zunächst die Zonenbildungen beobachten und erst bei Störungsfreiheit mit der Registrierung beginnen. Das bedeutet, daß beispielsweise bei einem Präparat des Radius 0,7 cm eine äußere Strecke von 0,2 cm und eine innere von 0,3 cm nur beobachtet, aber nicht registriert wird.

Die Auswertung selbst kann auf zwei Weisen vorgenommen werden. Die Ringe mögen die aus dem Schema Abb. 3 ersichtliche Gestalt und Lage haben. Dann kann die Ablesung der Abstände a und die zugehörige Zeitregistrierung längs dem verstärkt gezeichneten Teil der Kurve K erfolgen. Nach diesem Verfahren wurde anfänglich gearbeitet; etwa ein Viertel der in Abb. 5 verwendeten Werte ist so entstanden.

Um einen gewissen Ausgleich zwischen den örtlich stark schwankenden Abständen a zweier Ringe zu erzielen, wurden später nachträglich die Abstände längs einer Geraden mit den Werten von a_1 und a_3 und längs des Bogens mit den Werten a_2 und a_4 ausgemessen. Die Gerade durchschneidet dabei den Bereich der im Mittel engsten und weitesten Ringabstände; der Bogen verläuft senkrecht zu ihr durch den Mittelpunkt der innersten Ringe. Aus den Werten a_1, a_2, a_3 und a_4 wird der Mittelwert gebildet und nach Formel [1a] zur Berechnung

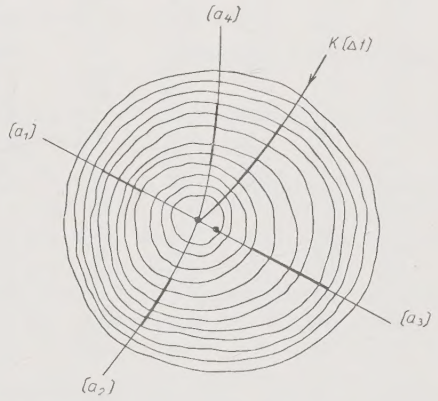


Abb. 3. Schema zur Auswertung rhythmischer Kristallisationen

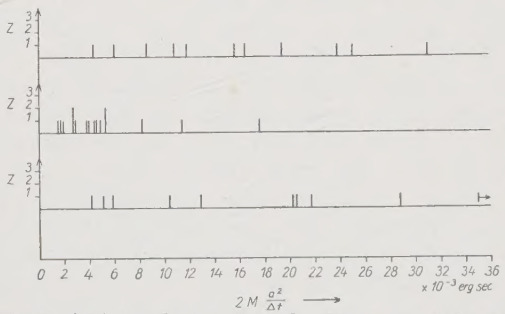


Abb. 4. Zahl Z und Verteilung der Werte von $2\,M\,a^2/\Delta t$ aus 3 Präparaten

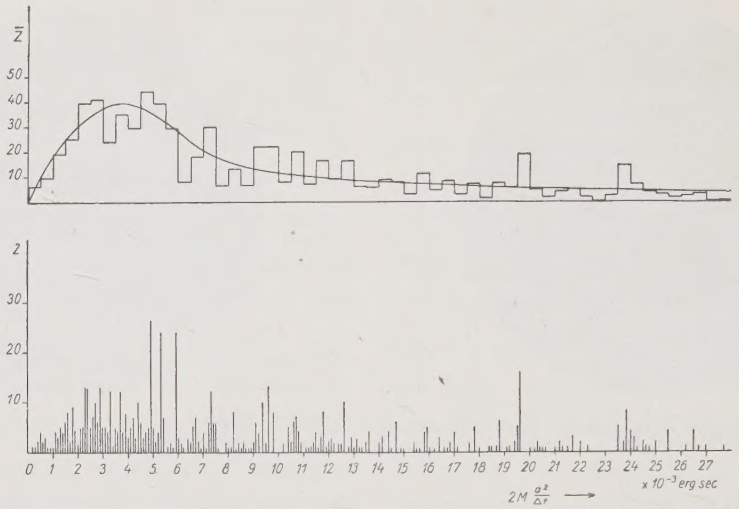


Abb. 5. Die Verteilung der Werte von $2\,M\,a^2/\Delta\,t$ bei 32 Präparaten mit rhythmischen Kristallisationen von Kaliumbichromat

Tabelle 1

Auswertung der rhythmischen Kristallisationen im mittleren Bereich eines Kaliumbichromat-Präparates

Abstände der Rhythmen: x 10^2 cm				Mittelwert	$\Delta\,t$	$2Ma^2/\Delta t$
a_1	a_2	a_3	a_4	a	sec	erg · sec
0,6	0,5	0,3	0,2	0,4	3,5	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$
1,4	1,0	0,4	0,5	0,8	3,3	11,4
1,0	1,3	0,2	0,2	0,7	5,0	5,3
1,0	0,7	0,1	0,4	0,55	12,0	1,5
0,5	0,5	0,5	0,7	0,55	6,0	2,9
0,5	1,5	0,4	0,6	0,75	4,0	8,2
0,5	0,5	0,8	0,9	0,7	6,0	4,4
1,0	0,8	0,5	1,5	0,95	3,0	17,6
0,5	0,2	0,6	0,7	0,5	9,5	1,6
0,5	1,0	0,3	1,2	0,75	6,7	4,9
0,7	1,1	0,8	0,2	0,7	7,6	3,8
0,4	0,9	0,3	0,9	0,6	5,0	4,5
1,0	1,0	0,8	0,2	0,75	8,5	3,9
0,9	0,2	1,1	0,7	0,7	11,0	2,75
0,6	0,4	0,6	0,4	0,5	8,0	1,8
1,0	1,1	0,8	0,7	0,9	9,0	5,3

verwendet. Dieses Auswertungsverfahren ändert zwar an dem Gesamtcharakter der später in Abb. 5 wiedergegebenen Verteilungskurve nichts, aber es verringert ein allzu starkes Auftreten ganz bestimmter nur auf Zufälligkeiten des Präparats und der Ablesegenauigkeit beruhender Werte. Strenggenommen müßten die Zeitspannen Δt den jeweiligen a-Werten zugeordnet und dann erst die Mittelwertsbildung vorgenommen werden. Der Unterschied zwischen diesem und dem angewandten einfacheren Verfahren ist aber nur sehr gering. Drei Viertel der in Abb. 5 verwendeten Messungen sind nach diesem Verfahren gewonnen worden. Im allgemeinen ist es so, daß die Kurve K der Abb. 3 sehr nahe an dem Bogen mit den a_4-Werten liegt oder bei genauer Kreissymmetrie des ganzen Präparats mit ihm zusammenfällt.

Die nebenstehende Tabelle gibt ein Beispiel für die Auswertung eines kleinen Präparats, welches zu einer Gruppe von fünf zu gleicher Zeit hergestellter und unmittelbar hintereinander gemessener Präparate gehört. Für drei dieser Präparate, von denen das zweite die Werte der Tabelle geliefert hat, ist in Abb. 4 die Zahl und die Verteilung der aus den Messungen berechneten Werte von $2\,Ma^2/\Delta t$ durch kurze Striche gezeichnet worden. Wenn man sich diese Verteilungen ansieht, so versteht man, daß es bislang nicht möglich gewesen ist, auf rein experimentellem Wege aus dieser Art von rhythmischen Kristallisationen wenigstens der Größenordnung nach eine Gesetzmäßigkeit herauszulesen. Jede Verteilung ist anders. Man muß schon eine größere Anzahl derartiger Verteilungen überlagern, um Wesentliches zu erkennen. Der Verfasser ist der Ansicht, daß jeweils Hunderte von Präparaten mit mehreren tausend Einzelbestimmungen ausgewertet werden müßten, um im Erkennen der Gesetzmäßigkeit ganz sicher zu gehen. Auch dann wird noch manche Unsicherheit bestehen bleiben, die in den stöchiometrischen Verhältnissen der Lösungen ihre Ursache hat.

Im unteren Teil der Abb. 5 ist das Ergebnis der Auswertung von 32 nach den oben beschriebenen Gesichtspunkten ausgewählten Präparaten mit etwas über 800

Einzelmessungen zusammengestellt worden. Wie schon erwähnt wurde, sind davon bei etwa 600 Werten die Rhythmen-Abstände a durch Mittelung aus 4 Messungen nach dem Schema der Abb. 3 gewonnen worden. 107 Werte liegen weit verstreut oberhalb des Abszissenwertes $28 \cdot 10^{-3}$ erg sec und konnten daher nicht in die Abbildung eingezeichnet werden. Auf der Ordinate ist die Anzahl Z, mit der die Meßwerte $2\,Ma^2/\Delta t$ in der Gesamtzahl vorkommen, aufgetragen worden. Man erkennt deutlich die Häufung in der Gegend des Wertes $h \cdot N_L = 4 \cdot 10^{-3}$ erg sec. Diese Häufung kommt deutlicher zum Ausdruck, wenn wir die Abszisse beispielsweise in Abschnitte der Länge $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ unterteilen und als Ordinate die durchschnittliche Anzahl $\bar{Z}$ der in ihren Bereich fallenden Werte von $2\,Ma^2/\Delta t$ auftragen. Die an den Grenzen dieser Abschnitte liegenden Werte wurden je zur Hälfte auf die Abschnitte selbst aufgeteilt. Das Ergebnis ist die Stufenkurve im oberen Teil der Abb. 5. Die eingezeichnete glatte Ausgleichskurve besitzt ein flaches Minimum beim Werte $4 \cdot 10^{-3}$ erg sec.

5. Zusammenfassung

Es wird die rhythmische Kristallisation des Kaliumbichromats $K_2Cr_2O_7$ untersucht. Sie erfolgt aus einer leicht mit Gelatine versetzten wäßrigen Lösung von 5 Gew.% heraus, und zwar derart, daß die entstehenden Zonen keine Überdeckungen aufweisen und deutlich durch substanzfreie Bereiche voneinander getrennt sind. Es wird das doppelte Produkt aus dem Molekulargewicht des auskristallisierenden Kaliumbichromats, dem Abstand der Rhythmen und ihrer Bildungsgeschwindigkeit bestimmt und gefunden, daß dieses in der Gegend des Zahlenwertes $4 \cdot 10^{-3}$ erg sec einen Häufungspunkt hat. Dieser Zahlenwert ist gleich dem Produkt aus Wirkungsquantum und Loschmidtscher Zahl.

Literatur

1) Schaaffs, W., Kolloid-Z. 128, 92–99 (1952).
2) Küster, E., Über Zonenbildung in kolloidalen Medien, 2. Aufl. (Jena 1931).

Aus den Laboratorien der Firma Kalle & Co., A.-G., Wiesbaden-Biebrich

Oberflächenspannung und Membranbildung von Zelluloseäthern in wäßriger Lösung

Von J. Stawitz, H. Krämer und W. Klaus

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 30. September 1953)

Überblick

In der vorliegenden Arbeit sollen die wichtigsten Ergebnisse aus einer größeren Zahl von Messungen der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Methylzellulose (MC), Oxäthylmethylzellulose (OMC), Oxäthylzellulose (OC) und Carboxymethylzellulose (CMC) mitgeteilt werden. Zur Anwendung kam das stalagmometrische Verfahren (Traube), die Bügelabreißmethode (Lenard) und das Steighöhenverfahren. Dabei traten bei MC und OMC überraschende Unterschiede zwischen den Ergebnissen nach den einzelnen Methoden auf, die sich durch das Entstehen viskoser Oberflächenmembranen erklären lassen. Die Hautbildung kann durch die Beobachtung des Einflusses von Zeit und mechanischer Bewegung (Umrühren) verfolgt werden. Die Oberflächenaktivität der einzelnen Produkte in wäßriger Lösung wird mit ihrer Wasseraufnahme in festem Zustand und mit der Elektrolytempfindlichkeit der Lösungen in Verbindung gebracht, und es wird versucht, sie aus der verschiedenen Konstitution der Zelluloseäther zu erklären.

Messungen der Oberflächenspannung von Oxäthylmethylzellulose

Die Messung der Oberflächenspannung von Lösungen hydrophiler Kolloide (1) unterscheidet sich von derjenigen echter Lösungen hauptsächlich durch das Auftreten einer Zeitabhängigkeit. Es besteht also ein ausgeprägter Unterschied zwischen dynamischer und statischer Spannung und ein langsamer Übergang zwischen beiden. Da jede Methode zur Messung der Oberflächenspannung die Oberfläche in einem bestimmten, mehr oder weniger genau definierten Zustand untersucht, ist es verständlich, daß Abweichungen in den Ergebnissen der einzelnen Methoden auftreten. Wenn nun überdies noch, wie im folgenden für MC und OMC gezeigt wird, die durch Adsorption an der Oberfläche angereicherte Substanz sich zu einem zähen Oberflächenfilm verfestigt, wird der normale Abfall der dynamischen in die statische Oberflächenspannung durch die zunehmende Verfestigung des Häutchens überdeckt und eine scheinbare Erhöhung der Oberflächenspannung registriert.

Nachstehend werden die Ergebnisse der Messungen der Oberflächenspannung von OMC-Lösungen in der Reihenfolge ansteigender Statizität der Methode besprochen. Als Präparat verwendeten wir „Tylose"*) LXM.

„Tylose" LXM ist eine Oxäthylmethylzellulose mit einem mittleren Verätherungsgrad von etwa 1,5, wobei weit mehr OCH_3-Gruppen als OCH_2CH_2OH-Gruppen vorhanden sind. Der Durchschnittspolymerisationsgrad beträgt ca. 500. Das Produkt ist salzfrei. Die Lösungen wurden zentrifugiert und anschließend auf den für die Stammlösung festgelegten Trockengehalt eingestellt.

Die Messungen der Oberflächenspannung wurden bei Zimmertemperatur vorgenommen, besondere Vorkehrungen zur Temperaturkonstanz wurden nicht getroffen, da es uns weniger auf Präzisionsmessungen als auf Klärung des allgemeinen Oberflächenverhaltens ankam.

Stalagmometrische Methode

Zur Messung wurde ein normales Traubesches Stalagmometer mit geradem Auslauf und einem Pipetteninhalt von 4,770 cm³ verwendet. Mit Wasser ergab das Stalagmometer eine Tropfenzahl von 35 bei einer mittleren Bildungsgeschwindigkeit von 3,5 sec zwischen zwei Tropfen. Das stalagmometrische Verfahren nimmt eine unklare Stellung zwischen den rein dynamischen und den rein statischen Methoden ein. Deswegen lehnen manche Autoren das Stalagmometer für Kolloide ab (2). Dessen ungeachtet wird das Verfahren in der Industrie wegen seiner einfachen Handhabung häufig angewendet (3). In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einer Meßreihe von OMC-Lösungen im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,25 Gew.% wiedergegeben. Das Anwachsen der Tropfenbildungsdauer ist durch die zunehmende Viskosität der Lösungen bedingt.

Tabelle 1

Temperatur 18°

% „Tylose" LXM	Tr.-Zahl	dyn/cm	Mittlere Bildungszeit zw. 2 Tropfen (sec)
0,00 (H_2O)	35,0	73,0	3,5
0,01	39,0	65,5	3,7
0,02	38,0	67,5	3,8
0,03	37,5	68,2	3,9
0,04	38,5	66,5	4,3
0,05	39,5	64,5	4,4
0,06	39,75	64,2	4,4
0,07	38,5	66,5	—
0,08	37,5	68,2	4,8
0,09	36,0	71,0	5,6
0,10	35,0	73,0	6,1
0,15	31,0	82,5	10,3
0,20	28,0	91,0	13,1
0,25	29,0	88,0	12,1

*) „Tylose" ist die der Firma Kalle & Co. A.-G., Wiesbaden-Biebrich, geschützte Bezeichnung für wasserlösliche MC, OMC und CMC.

An diesen Ergebnissen fällt auf, daß zwar bei geringen Konzentrationen eine Aktivität der Methylzellulose angezeigt wird, daß aber von 0,07 % an eine Umkehr nach scheinbar größeren Oberflächenspannungen hin erfolgt. Damit verbunden ist ein beträchtliches Anwachsen der Tropfenbildungsdauer, und es liegt der Gedanke nahe, daß der erhaltene Meßwert weniger durch die Aktivität der Lösung, als durch die Tropfenbildungsdauer bedingt ist. Die Erklärung dafür ist, daß mit zunehmender Tropfenbildungsdauer genügend Zeit für die Ausbildung und Verfestigung einer Oberflächenhaut zur Verfügung steht. Die mechanische Festigkeit der Haut addiert sich zu den Kräften der Oberflächenspannung und läßt somit das Tropfengewicht zu groß ausfallen. Um dies genauer zu untersuchen, wurde bei einigen Lösungen die Auslaufzeit systematisch variiert, indem auf das Stalagmometer ein mit Quetschhahn versehenes Stück Schlauch geschoben wurde.

Je nach Spannung des Hahnes stellte sich eine bestimmte mittlere Austropfzeit genügend genau ein. Die dabei erhaltenen Tropfengewichtskurven sind in Abb. 1 wiedergegeben. Zum Vergleich enthält Abb. 2 eine normale Tropfengewichtskurve von Anilin in Wasser, die einer Arbeit von Neumann und Seeliger entnommen ist (4). Danach sollte bei normalen Flüssigkeiten das Tropfengewicht sich mit abnehmender Bildungsdauer etwas über den statischen Endwert erheben und nach Über-

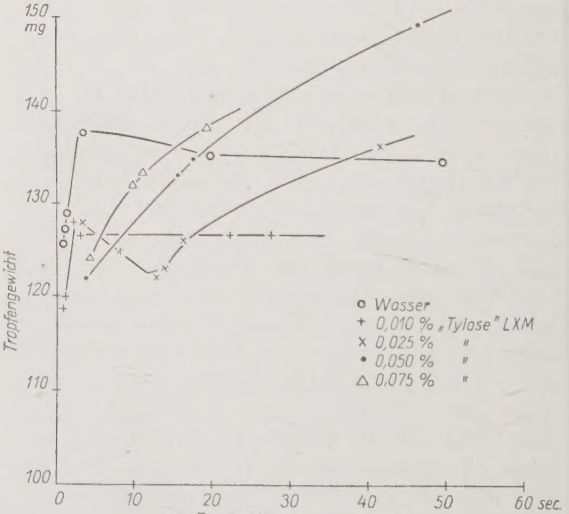


Abb. 1. Tropfengewichtskurven für OMC-Lösungen bei 20° C

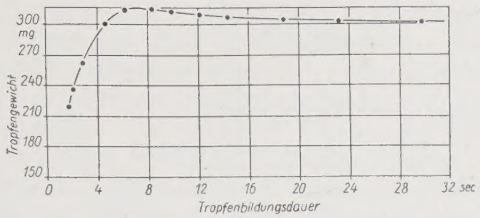


Abb. 2. Tropfengewichtskurve für Anilin in Wasser nach Neumann und Seeliger (4)

schreiten eines Maximums wieder abnehmen. Das Ansteigen des Tropfengewichtes erklärt sich daraus, daß während der Tropfeneinschnürung noch Flüssigkeit in den Tropfen strömt, während die Verringerung dadurch verursacht wird, daß der einschießende Strahl den Tropfen vorzeitig zum Abfall bringt. Aus Abb. 1 ist nun zu entnehmen, daß Wasser das geforderte normale Bild zeigt und auch noch bei 0,01 % OMC ein normaler Kurvenverlauf vorliegt. Die veränderte Lage des Maximums gegenüber Wasser kann mit der größeren Viskosität erklärt werden. Bei 0,025 % OMC dagegen beginnt sich die Membranfestigkeit bei etwa 14 sec. Bildungsdauer bemerkbar zu machen und die Kurve nach größeren Tropfengewichten hin umzubiegen. Schließlich wächst bei 0,05 % und 0,075 % OMC die Tropfengewichtskurve infolge der Bildung der Oberflächenhaut gleichförmig an. Damit zeigt sich, daß das Stalagmometer (und damit auch andere mehr statische Tropfengewichtsverfahren) zur Ermittlung der Oberflächenspannung von OMC-Lösungen ungeeignet sind. Analoges gilt für Emulsionen und Suspensionen, die OMC in größeren Mengen als 0,02 % als Zusatz enthalten. Vielleicht lassen sich die Minima, die J. B. Matthews (5) in Grenzflächenspannungs-Zeit-Kurven an sehr verdünnten Methylzelluloselösungen gegen Zyklohexan gefunden hat, auch auf Grund einer beginnenden Hautbildung erklären.

Das Bügelverfahren

Zur Messung wurde eine zweiarmige Torsionswaage der Firma R. Jung, Heidelberg (Ablesegenauigkeit 1 mg), sowie die Meßdrahtbügel (Meßdrahtlänge etwa 3 cm) und die Zusatzeinrichtung dieser Firma verwendet. Die Rohwerte der Oberflächenspannung wurden in bekannter Weise korrigiert (6). Gemessen wurde in einem großen Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-5}$% bis 0,5%. Die geringeren Konzentrationen wurden aus einer 0,5-prozentigen Stammlösung durch Verdünnen hergestellt. Um die Absorption bzw. Membranbildung zu verfolgen, wurde die erste Messung sofort nach dem Einfüllen der Lösung gemacht, die nächste nach 5 min. und die dritte nach 15 min. Im Gebiet der geringsten Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $9 \cdot 10^{-5}$% wurde die dritte Messung nach 25 min. vorgenommen. Darauf wurde die Lösung mit einem sauberen Glasstab kräftig umgerührt und erneut gemessen.

Es ergab sich je nach dem Konzentrationsbereich ein grundsätzlich verschiedenes Bild: Im Bereich von 0 % bis $1 \cdot 10^{-3}$ Prozent erhält man ein normales Verhalten. Die Oberflächenspannung sinkt mit steigender Adsorption mit der Zeit ab, und nach dem Rühren, wenn die Oberfläche wieder an Gelöstem verarmt ist, erhält man einen höheren Wert. Als Beispiel sind in Abb. 3a die Werte bei 0,0003 % OMC angegeben. Bei Konzentrationen über 0,01 % kann man mit dieser Methode den Abfall der Oberflächenspannung nicht mehr beobachten, vielmehr nimmt man infolge der zunehmenden Festigkeit der Oberflächenhaut ein Ansteigen der Werte wahr. Nach dem Rühren ist dagegen die Festigkeit der Adsorptionshaut wieder herabgesetzt und der Meßwert ist geringer. Es tritt also hier der merkwürdige Fall auf, daß der „dynamische" Wert kleiner ist als der „statische". Als Beispiel aus diesem Bereich sind in Abb. 3b die Ergebnisse bei 0,06 % OMC wiedergegeben. Ein Übergangsgebiet liegt im Konzentrationsbereich von 0,001 % bis 0,01 %. Die Oberflächenspannung nimmt zwar hier auch mit der Zeit leicht zu, aber nach dem Rühren wird der Wert größer, woraus man schließen kann, daß sich die OMC in diesem Gebiet noch aus der Oberfläche teilweise verdrängen läßt.

In Abb. 4 sind nun die Werte für die statische (nach 15 bzw. 25 min.) und die dynamische (nach Rühren) Oberflächenspannung über den ganzen Konzentrationsbereich dargestellt. Man erkennt, daß sich beide Kurven bei 0,002 % schneiden, was als charakteristisch für OMC angesehen werden kann. Die Gegenwart von OMC war

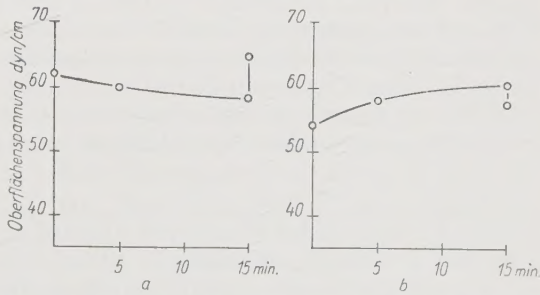


Abb. 3. Verlauf der Oberflächenspannung mit der Zeit bei OMC-Lösung — Temp. 21° C
a: 0,0003% „Tylose" LXM; b: 0,06% „Tylose" LXM; Werte bei 15 min. vor und nach dem Rühren

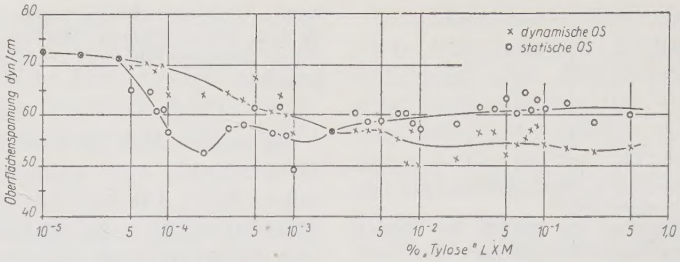


Abb. 4. Dynamische und statische Oberflächenspannung von OMC-Lösung bei 21° C nach der Bügelmethode

zuerst bei $5 \cdot 10^{-5}$ % durch die statische Oberflächenspannung nachzuweisen. Von 0,001 % an liegen die Meßwerte größtenteils zwischen 55 und 65 dyn/cm. Nach oben ist die Anwendung des Bügelverfahrens bei 0,5 % durch die zunehmende Zähigkeit und Elastizität der Oberflächenhaut begrenzt. Die Lamellen werden immer länger und geben keine reproduzierbaren Werte mehr. Die gezackte Form der Kurve erklärt sich aus dem Zusammenspiel von Adsorption und Ausbildung der Oberflächenmembran. Man kann sie daher auch schlecht mit einer der Normalformen (7) in Übereinstimmung bringen. Man wird an Kurvenformen erinnert, die Du Noüy (8) an Serumlösungen nach dem Abreißverfahren gefunden hat.

Das Steighöhenverfahren

In der Kapillare macht sich eine Hautbildung durch den von Wo. Ostwald eingeführten Membraneffekt (9) bemerkbar. Dieser zeigt sich darin, daß bei Lösungen mit Oberflächenhaut der Meniskus im Kapillarinneren die Bewegung beim Heben oder Senken der Kapillare nicht mehr vollständig kompensiert, sondern nachhinkt. Wir verfuhren nun so, daß wir die Kapillare gut mit der Lösung spülten, in das weite Gefäß einsetzten, 4 mm anhoben (um am Ort der Messung Benetzung zu garantieren) und die Steighöhe maßen. Darauf wurde 2 min. gewartet, wieder 4 mm angehoben und die Steighöhe erneut gemessen. Dasselbe wurde nach 6 und 10 min. wiederholt. Es zeigte sich, daß die Steighöhe nach jedem Anheben wuchs. Abschließend wurde die Kapillare mit der Flüssigkeitssäule herausgenommen, 50mal hin und her geschwenkt und wieder eingesetzt. Darauf ergab sich wieder die anfängliche Steighöhe, woraus man schließen kann, daß die an der Oberfläche adsorbierte und kondensierte Substanz mit geringer Mühe wieder in der Lösung verteilt werden kann, also kein Ausscheiden etwa im Sinne einer „Denaturierung" stattfindet. In Abb. 5 sind die Meßergebnisse im Bereich von 0,001 % bis 0,75 % dargestellt, und zwar jeweils der Wert, der sofort bzw. nach Umschwenken erhalten wurde, wie auch derEndwert nach 10 min. Von 0,01 % ab liegen fast alle Meßwerte zwischen 48 und 55 dyn/cm, sind also etwa in Übereinstimmung mit den Werten, die Lee (10) bei 0,05 und 0,3 % MC nach dem Steighöhenverfahren gefunden hat.

Die Werte liegen nach diesem Verfahren im Mittel etwa um 8 dyn/cm tiefer als beim Bügelverfahren. Das mag seine Ursache darin haben, daß man mit dem Steighöhenverfahren dem wahren Wert der Oberflächenspannung am nächsten kommt. Läßt man nämlich, wenn die Haut noch nicht gebildet ist, den Meniskus von oben in die Gleichgewichtslage einrücken, so ist bis zur Erreichung des Endwertes die Oberfläche in Bewegung und die Membran kann sich nicht verfestigen. Beim Bügelverfahren vergeht zwischen Eingießen bzw. Rühren der Lösung und Messung immer eine gewisse Zeit (ca. 30 sec.), denn die Bewegungen müssen ja langsam vor sich gehen. In dieser Zeit ist aber die Hautbildung schon wieder angelaufen und verfälscht das Ergebnis. Es ist bemerkenswert, daß Lösungen von OMC bei geringeren Konzentrationen als 0,001 % nach dem Steighöhen-

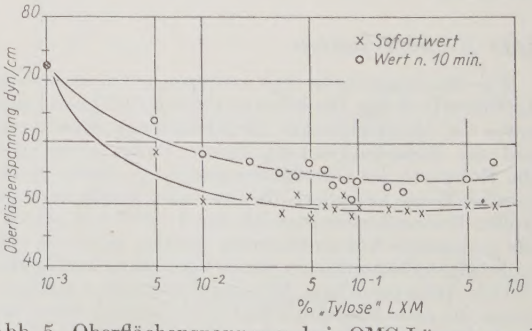


Abb. 5. Oberflächenspannung bei OMC-Lösung nach dem Steighöhenverfahren bei 21° C

verfahren inaktiv erscheinen. Dieser Punkt fällt etwa mit dem Schnittpunkt der Kurven für die dynamische und statische Oberflächenspannung nach dem Bügelverfahren zusammen. Insbesondere konnte der langsame Abfall der Oberflächenspannung und ein damit verbundenes Absinken der Steighöhe im Gebiet unter 0,001 % nicht beobachtet werden. Das kommt wohl daher, daß absinkende Tendenz durch steigende Adsorption und beginnende Membranbildung und Verfestigung sich gerade aufheben.

Die Oberflächenmembran

Die bis jetzt mitgeteilten Ergebnisse von Oberflächenspannungsmessungen an OMC-Lösungen beweisen schon eindeutig das Vorhandensein eines Oberflächenfilmes. Man kann den Film aber nach dem einfachen Devauxschen (11) Verfahren durch Bestäuben mit Talkum auch sichtbar machen. Ein leichtes Anblasen der mit Talkum bestäubten Oberfläche einer mehr als 0,001 %igen OMC-Lösung aus einem Kapillarrohr zeigt, daß es sich um einen „festen" Oberflächenfilm handelt. Die einzelnen Staubteilchen sind fixiert. Der Film ist elastisch und zeigt deutliche Rückfederungserscheinungen. Bringt man auf eine bestäubte Wasseroberfläche ein Tröpfchen OMC-Lösung, so nimmt man Spreitungserscheinungen wahr. Das Tröpfchen bildet eine zähe OMC-Insel, die sich als Ganzes auf dem Wasser hin- und herbewegen läßt. Verrührt man etwas OMC-Lösung in Wasser, so kann man die Hautbildung über verschiedene Stufen verfolgen. Unmittelbar nach dem Rühren ist die Oberfläche noch vollkommen „flüssig". Dann wird die Bewegung der Teilchen langsam gehemmt, bis man eine Rückfederung angeblasener Teilchen wahrnimmt. Schließlich hat sich das adsorbierte Material zu einem dicken elastischen Film kondensiert. Bis herab zu 0,001 %igen Lösungen ist der Film einer frisch umgerührten oder frisch eingegossenen OMC-Lösung sofort vorhanden und elastisch, erst bei geringeren Konzentrationen als 0,001 % kann man die beschriebenen Stufen der Hautbildung verfolgen.

Um zu quantitativen Aussagen zu kommen, haben wir im Gebiet von $1 \cdot 10^{-5}$ % bis 0,001% die Zeit gemessen, die vom Eingießen bzw. Umrühren bis zum Eintritt der Rückfederung verging. Das Ergebnis enthält die Tabelle 2.

Tabelle 2

Temperatur 23° C

Konz.-% OMC	Zeit bis zum Eintritt der Rückfederung	Konz.-% OMC	Zeit bis zum Eintritt der Rückfederung
0,001	0 min	0,0003	50 min.
0,0009	2 ,,	0,0001	$1^1/_4$ Std.
0,0008	2,5 ,,	0,00008	17 ,,
0,0007	4 ,,	0,00006	17 ,,
0,0006	8 ,,	0,00004	46 ,,
0,0005	15 ,,	0,00002	11 Tage
0,0004	20 ,,		

Unterhalb einer Konzentration von 0,00002 % konnte keine Rückfederung mehr nachgewiesen werden.

Dabei wurden immer mehrere Schälchen mit denselben Lösungen zugleich gefüllt und erst kurz vor der Prüfung bestäubt, damit das Talkum selbst, das nach etwa 14 Tagen durch kapillare Attraktion ebenfalls einen Film auf Wasser bildet, möglichst wenig Einfluß auf das Ergebnis hatte. Man sieht, daß die Zeit bis zum Eintritt der Rückfederung ganz kontinuierlich mit abnehmender Konzentration anwächst. Diese Versuche wurden öfter wiederholt und waren reproduzierbar, so daß man daran denken könnte, die Beobachtung der Hautbildung zur schnellen Ermittlung der ungefähren Konzentration an OMC im Gebiet kleiner Konzentrationen zu verwenden, wenn keine Substanzen vorhanden sind, die die Hautbildung stören.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu erwähnen, daß ein Tropfen Netzmittel (z. B. Texapon), auf die Oberfläche einer OMC-Lösung gebracht, die Oberfläche im Augenblick flüssig macht. Es findet also eine Verdrängung der weniger kapillaraktiven OMC durch das Netzmittel statt. Ähnliche Beispiele findet man in (12).

Oberflächenspannung und Oberflächenverhalten bei den übrigen Zelluloseäthern

In der gleichen Weise, wie oben für OMC beschrieben, wurden auch Methylzellulose (MC), Oxäthylzellulose (OC) und Carboxymethylzellulose (CMC) untersucht. Als Präparate wurden im einzelnen verwendet:

	MC	OC	CMC
Bezeichnung	„Tylose" A 400	(Versuchsprodukt)	„Tylose" KN 2000
Äthergruppe	OCH_3	OCH_2CH_2OH	OCH_2COONa
Mittl. Verätherungsgrad	1,8	0,6	0,7
DPG	ca. 500	ca. 300	ca. 550

Soweit die Produkte nicht von ihrer Herstellung bereits salzfrei waren, wurden sie durch Auswaschen mit wäßrigem Methanol vollständig gereinigt. Die Lösungen wurden zentrifugiert.

Wie zu erwarten, zeigt MC im allgemeinen dasselbe Bild wie OMC, nur daß hier die Aktivität und das Bestreben zur Membranbildung etwas stärker hervortreten. Aus Abb. 6 geht hervor, daß der Schnittpunkt der Kurven für die dynamische und statische Oberflächenspannung nach dem Bügelverfahren bereits bei $5 \cdot 10^{-4}$ Gew. % liegt. Die erhöhte Aktivität drückt sich auch darin aus, daß die Werte von 0,001 % an zwischen 50 und 60 dyn/cm liegen und im Durchschnitt etwa 3 dyn/cm geringer als die entsprechenden Werte bei OMC sind.

Auch die Zeit bis zum Eintritt der Rückfederung der Oberflächenmembran ist hier bei entsprechenden Konzentrationen kürzer als bei OMC. Sie beträgt z. B. bei $5 \cdot 10^{-4}$ % MC 10 min. und bei $1 \cdot 10^{-4}$ % MC etwa 20 min.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Zelluloseäthern verhält sich Carboxymethylzellulose gegen Luft inaktiv. Es zeigen sich hier keinerlei Zeit- oder Membraneffekte. Die Tropfengewichtskurve gibt ein normales Bild; die Meßwerte beim Stalagmometerverfahren fallen im Bereich von 0,01 % bis 1,5 % innerhalb der Fehlergrenzen mit denen von Wasser zusammen. Dasselbe gilt für die Steighöhe in Kapillaren. Der Meniskus im Inneren der Kapillare gleicht jedes Heben oder Senken sofort aus und stellt sich zur alten Steighöhe ein. Auch nach der Bügelmethode erweist sich CMC im allgemeinen als inaktiv. Es soll jedoch erwähnt werden, daß bei einigen Versuchsreihen beim Bügelverfahren eine Erniedrigung der Oberflächenspannung gefunden wurde, während dieselben Lösungen nach dem Steighöhen- und Stalagmometerverfahren eindeutig inaktiv waren. Vielleicht wurde diese Diskrepanz dadurch hervorgerufen, daß die Lamellen in Zusammenhang mit gewissen Anomalien von CMC-Lösungen vorzeitig abreißen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

Die Oxäthylzellulose nimmt eine Mittelstellung zwischen der Methylzellulose und der Carboxymethylzellulose ein. Von 0,001 Gew. % an aufwärts macht sich eine leichte Aktivität bemerkbar (Abb. 7). Die Meßwerte nach der Bügelmethode liegen etwas tiefer als die nach den beiden anderen Verfahren. Membraneffekte in der Kapillare lassen sich nicht feststellen. Auch nach dem Bügelverfahren ist keine Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung und keine Verfestigung nachweisbar. Von 0,1 % an aufwärts kann man allerdings durch Bestäuben mit Talkum eine Membran nachweisen, die mit der Zeit elastisch wird. Bei 0,5 % OC kann man die Rückfederung nach etwa 3 Stunden beobachten.

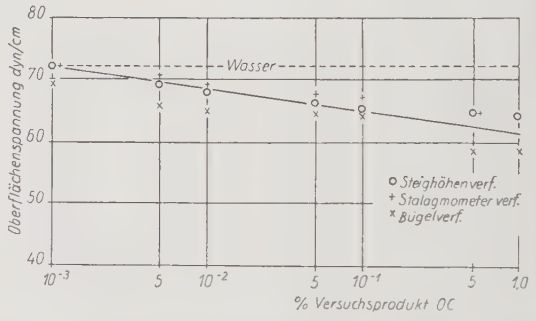


Abb. 7. Oberflächenspannung von OC-Lösung nach 3 Methoden. Temp. 24° C

Diskussion der Ergebnisse

Die bisher mitgeteilten Eigenschaften der Zelluloseäther an der Grenzfläche wäßrige Lösung/Luft lassen sich mit zwei weiteren Eigenschaften in Verbindung bringen, welche die unterschiedliche Hydrophilie der Zelluloseäther kennzeichnen, und zwar mit der Wasseraufnahme des trockenen Materials bei z. B. 70 % relativer Luft-

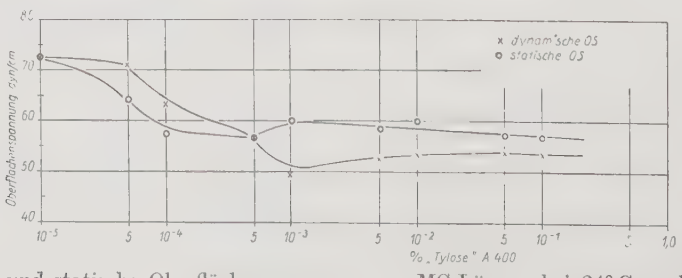


Abb. 6. Dynamische und statische Oberflächenspannung von MC-Lösung bei 24° C nach der Bügelmethode

feuchtigkeit und mit dem Schwellenwert der Elektrolytkoagulation in etwa 2%iger Lösung. In der Tabelle 3 sind die entsprechenden Werte zusammengestellt.

Tabelle 3

Zelluloseäther	Wasseraufnahme bei 70% r.F.	Elektrolytkoagulation in % Salz		
		NaCl	Na_2CO_3	$Al_2(SO_4)_3$
MC	ca. 10%	9	3	3,5
OMC	ca. 11%	14	5	4
OC	ca. 15%	keine Fällung	10	7,5
CMC	ca. 25%	keine Fällung	keine Fällung	(chem. Umsetzg.)

Man sieht aus der Tabelle, wie der hydrophile Charakter in folgender Reihenfolge zunimmt: MC < OMC < OC < CMC. Ganz ähnlich waren die Verhältnisse hinsichtlich der Oberflächenaktivität: bei den Methylzellulosen starke Tendenz, die Lösung zu verlassen, Adsorption an der Grenzfläche und Membranbildung; bei der Carboxymethylzellulose keine Aktivität und bei der Oxäthylzellulose schwache Aktivität. Die Auflösungsgeschwindigkeit der betrachteten Zelluloseäther steigt ebenfalls bei vergleichbaren Bedingungen von MC nach CMC an, so daß hierdurch eine weitere Parallele gegeben ist, die auf der Erhöhung der Hydrophilie beruht.

Betrachtet man die in das Zellulosemakromolekül an Stelle der Hydroxylgruppen eingeführten Substituenten, so überrascht die aufgezeigte Reihenfolge nicht. Nach Lieser (13) stellt man sich das Wasserlöslichwerden der Zellulose durch Verätherung so vor, daß die dichtgepackten Makromoleküle, deren Hydroxylgruppen sich gegenseitig nebenvalenzmäßig binden, durch die Substituenten aufgespreizt werden, so daß die Hydratisierung stattfinden kann. Dabei wird aber nun im Fall von MC und OMC an Stelle einer Hydroxylgruppe die hydrophobe Methoxylgruppe eingeführt. Auf diese aus dem Wasser herausstrebende Gruppe des Moleküls wäre also die relativ geringe Hydrophilie von MC und OMC zurückzuführen. Aus dem Verhalten der Oxäthylzellulose und der Konstitution der Oxäthylgruppe folgt, daß diese weitgehend hydrophil ist und einen Zusammenschluß der Zelluloseketten in der Grenzfläche zu hindern versucht. Die starke Hydrophilie und die Inaktivität der CMC dagegen wird durch ihre Natur als Kolloidelektrolyt ohne jegliche hydrophobe Gruppe verständlich. Indessen ist zu bemerken, daß die CMC an anderen Grenzflächen sehr wohl Aktivität zeigen kann. Das ergab sich aus eigenen Messungen und einer Arbeit von Morrison und Campbell (14), in der unter anderem verschiedene Grenzflächenspannungen für CMC angegeben sind. Allerdings wurde auch hier MC viel aktiver als CMC befunden. — Rehbinder beschreibt Versuche, eine flache Quecksilberschicht in Gegenwart von Kolloidlösungen zu zerteilen (15). Bei der gleichen Versuchsanordnung fanden wir CMC-Lösung wiederum hochwirksam.

Zum Schluß einige Bemerkungen über die Stärke der Oberflächenmembran, deren Nachweis und Eigenschaften vorstehend beschrieben wurden. Wie erwähnt, lag die untere Grenze, bei der eine Membranbildung bei OMC noch durch Rückfederung nachweisbar war, bei $2 \cdot 10^{-5}$ % (s. Tab. 2). Bei den zu diesen Versuchen verwendeten Mengen (10 g) entspricht dies einem Gewicht von $2 \cdot 10^{-6}$ g OMC. Andererseits hatte die Lösung im Petrischälchen eine Oberfläche von 20,4 cm² gegen Luft und von 48,8 cm² gegen Glas und Luft zusammen. Setzt man für die Dichte der OMC 1,3, so ergibt sich eine Schichtdicke von 3,2 Å, wenn die Adsorption gegenüber Glas und Luft gleichmäßig eintritt, oder 7,5 Å Dicke, wenn die Adsorption nur gegenüber Luft eintritt, was aber unwahrscheinlich ist. Jedenfalls erkennt man, daß zur Ausbildung einer zusammenhängenden Membran fast das gesamte gelöste Material zur Grenzfläche kommen muß und daß auch in diesem Fall eine flache Lagerung der Moleküle (16) anzunehmen ist, wobei im Grenzfall unter Berücksichtigung der Dimensionen des Zelluloseäthermoleküls offenbar eine monomolekulare Schicht vorliegt. Die Gesetze für verdünnte Lösungen und das Theorem von Gibbs sind in diesem Fall nicht anwendbar. Ungeklärt ist die eigentliche Ursache der Hautbildung, es gibt aber Anzeichen dafür, daß die Hautbildung gegenüber anderen Medien als Luft entweder ausbleibt oder mit anderen Zeitkonstanten abläuft. Das folgt vor allem aus eigenen Messungen der Grenzflächenspannung gegen Lebertran und Paraffinöl mit dem Stalagmometer, bei denen die bei der Grenzflächenspannung gegen Luft beschriebenen Anomalien ausbleiben.

Herrn Dr. Deile danken wir auch an dieser Stelle für seine Beratung und Unterstützung bei dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Oberflächenspannung und sonstiges Oberflächenverhalten einiger wasserlöslicher Zelluloseäther wurden in einem großen Konzentrationsbereich nach verschiedenen Methoden untersucht. Dabei erwiesen sich Methylzellulose und Oxäthylmethylzellulose als kapillaraktive Substanzen, die mit der Zeit eine zähe, elastische Oberflächenmembran ausbilden. Oxäthylzellulose zeigte sich als schwach kapillaraktiv und kaum membranbildend, Carboxymethylzellulose als kapillarinaktiv und nicht membranbildend. Diese Reihenfolge läuft symbat mit der Hydrophilie der Produkte und erklärt sich zwanglos aus ihrer chemischen Konstitution.

Literatur

1) Freundlich, H., Kapillarchemie II, 4. Aufl., S. 292 (Leipzig 1932); Herčik, F., Oberflächenspannung in der Biologie und Medizin, S. 83 (Dresden 1934).
2) Herčik, F., l. c., S. 83ff., siehe auch: Harkins, W. D., The Physical Chemistry of Surface Films, S. 77, 79 (New York 1952).
3) Jacobi, B., Angew. Chemie **64**, 539 (1952).
4) Neumann, H. und R. Seeliger, Z. Physik **114**, 571 (1939).
5) Matthews, J. B., Nature **157**, 407 (1946).
6) Kohlrausch, F., Praktische Physik I, 18. Aufl., S. 103 (Leipzig 1943).
7) Schwartz, A. M. und J. W. Perry, Surface Active Agents, S. 282 (New York 1949).
8) Du Noüy, J. exp. Med. **35**, 391 (1932).
9) Ostwald, Wo. und M. Meißner, Kolloid-Beih. **26**, 7 (1928).
10) Lee, S., J. Soc. chem. Ind. (Japan) **40**, Suppl. B., 459 (1937).
11) siehe Bikerman, J. J., Surface Chemistry, S. 77 (New York 1948).
12) Manegold, E., Schaum S. 190 (Heidelberg 1953)
13) Lieser, Th., Kurzes Lehrbuch der Cellulosechemie, S. 136 (Berlin 1953).
14) Morrison, R. I. und B. Campbell, J. Soc. Chem. Ind. (London) **68**, 333 (1949).
15) Rehbinder, P. und E. Wenström, Kolloid-Z. **53**, 157 (1930).
16) Deile, O., H. Krämer und W. Klaus, Kolloid-Z. **130**, 105 (1953).

Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken

V. Die Adsorptionswärme von Argon an aktiver Kohle*)

Von A. von Antropoff und G. Lietz, Bonn/Rh.

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Oktober 1953)

Es wurden zur Prüfung der Homogenität der Kohleoberfläche die differentiale Adsorptionswärme von Argon an der AKTII-Kohle und zur Prüfung der Gültigkeit des Boltzmannschen e-Satzes für die Adsorption die integrale Adsorptionswärme bestimmt.

Für die Theorie der „idealen Adsorption" hat die Adsorptionswärme eine zweifache Bedeutung. Die ideale Adsorption setzt eine für die Adsorption homogene Oberfläche voraus. Wieweit diese Forderung erfüllt ist, zeigt die differentiale molare Adsorptionswärme als Funktion der adsorbierten Menge, der Dichte oder des Druckes des Gases an. Dabei soll nach A. Eucken für die Adsorption der Boltzmannsche „e-Satz" gelten, nach dem der Verteilungskoeffizient des Gases zwischen Adsorptionsraum und Gasraum durch die Größe $q = e^{W/RT}$ mit dem absoluten Betrag W der integralen molaren Adsorptionswärme gegeben ist. Auch aus diesem Grunde war die Bestimmung der Adsorptionswärme von Interesse. Da es sich hierbei um die Verteilung des Gases zwischen dem Gasraum und dem Adsorptionsraum bei konstantem Gesamtvolum handelt, so bedeutet W in der Boltzmann-Euckenschen Gleichung die irreversible Adsorptionswärme bei konstantem Volum (d. h. ohne Arbeitsleistung, Bezeichnung wie bei Hückel).

Während die Adsorptionswärme vom Gas und von der Temperatur abhängt und für jedes Gas und jede Temperatur besonders bestimmt werden müßte, genügt für die Beurteilung der Homogenität der Kohleoberfläche die Kenntnis der Adsorptionswärme eines Gases bei einer Temperatur. Wir haben uns deshalb auf die Bestimmung der Adsorptionswärme des Argons bei 0° beschränkt. Hierbei mußten wir natürlich die gleiche Kohle benutzen, mit der die Adsorptionsmessungen ausgeführt wurden, also die AKTII-Kohle des Bayerwerkes (III, 2).

Abb. 1 zeigt die Apparatur, die gleichzeitig zur Messung der adsorbierten Menge des Gases und der bei der Adsorption entwickelten Wärme diente.

Die Apparatur zur Messung der adsorbierten Gasmenge bedarf keiner näheren Beschreibung. Die Adsorptionskohle befindet sich in dem mit „Kalorimeter" bezeichneten Gefäß. Hierbei dient die Kohle selbst als Kalorimetersubstanz, indem die bei der Adsorption entwickelte Wärme durch ein in die Kohle gehängtes Widerstandsthermometer gemessen wird. Von den Kalorimetern, die ausprobiert wurden, seien hier nur die beiden letzten, die sich am besten bewährt und die wir mit K I und K II bezeichnet haben, beschrieben. — Abb. 2 zeigt das Kalorimeter I. In das Glasgefäß ist der auf ein dünnes Glimmerblatt gewickelte Platin-Widerstands-

*) Teil I bis IV erschienen in der Kolloid-Z. **98**, 249 (1942); **99**, 35 (1942); **129**, 1 (1952); **129**, 11 (1952).

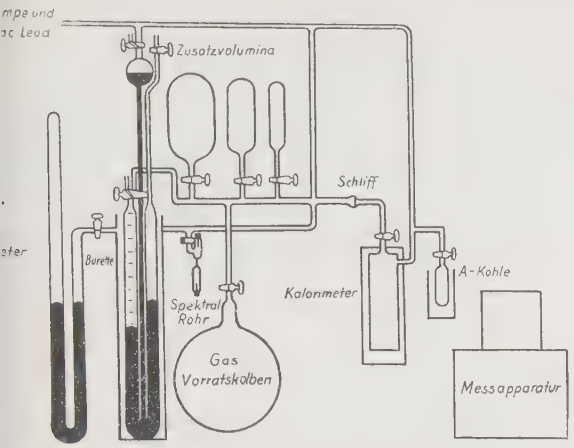


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Adsorption und Adsorptionswärme

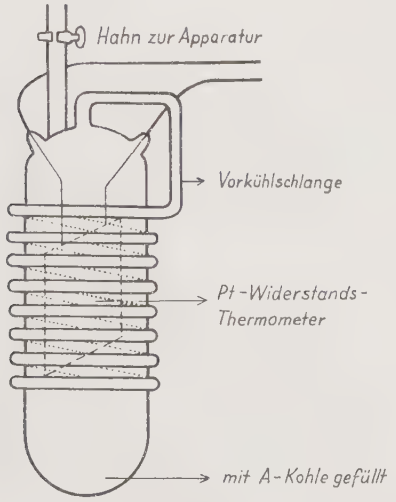


Abb. 2. Adsorptionskalorimeter I

draht hineingehängt. Der übrige Raum ist mit der aktiven Kohle ausgefüllt. Nach der Füllung wurde das Gefäß mit den Rohransätzen zugeschmolzen und im Vakuum entgast. Um das Gas vor der Adsorption auf die Adsorptionstemperatur zu bringen, durchfließt es vor dem Eintritt in das Adsorptionsgefäß eine lange, dünne und dünnwandige Glaskapillare, die um das Gefäß gewunden ist. Das ganze Kalorimeter befindet sich in einem Wasser-Eisbad. Beim Kalorimeter I erfolgte der Temperaturausgleich mit dem Bad zu schnell, so daß die Temperatur im Zeitpunkt 0 (Eintritt des Gases) nicht genügend genau festgestellt werden konnte. Im Kalorimeter II ist die Wärmeisolierung der Kohle dadurch verbessert, daß das Gefäß, das die Kohle und das Widerstandsthermometer enthält, noch von einem Vakuummantel umgeben ist. Die Entgasung der Kohle erfolgte mit Hilfe eines Platin-Widerstandsdrahtes, der um das die Kohle enthaltende Gefäß g gewickelt war.

Die Berechnungen und Ergebnisse

Für die Beurteilung der Aktivität ($q = e^{W/RT}$) der Kohleoberfläche, bzw. von Teilen der Oberfläche ist die irreversible differentiale molare Adsorptionswärme, die wir nach A. Eucken mit ${}^{d}W_{irr}$ bezeichnen, maßgebend, d. h. das Verhältnis der bei der Adsorption einer unendlich kleinen Gasmenge dN durch die teilweise mit Gasmolekeln bedeckte Oberfläche irreversibel d. h. bei konstantem Volum entwickelte Wärmemenge ∂Q zu der dabei adsorbierten Gasmenge ∂N, also

$$ {}^{d}W_{irr} = \frac{\partial Q}{\partial N}. $$

Bei einer homogenen Oberfläche muß diese Größe konstant und unabhängig von der Bedeckung der Oberfläche sein. Hierbei ist maximal eine monomolekulare Bedeckung der Oberfläche vorausgesetzt, wie es im System Kohle-Argon oberhalb der kritischen Temperatur des Argons sicher der Fall ist. In unserer Versuchsanordnung erfolgt die Bestimmung der Adsorptionswärme bei abnehmendem Gasvolum nahezu reversibel. Wir finden daher experimentell die reversible Adsorptionswärme. Von dieser müssen wir RT abziehen, um die irreversible (Bezeichnung nach E. Hückel) „molare Adsorptionswärme" zu erhalten*).

Da wir die unendlich kleinen Größen ∂Q und ∂N experimentell direkt nicht bestimmen können, bestimmen wir zunächst die mittleren molaren Adsorptionswärmen

$$ {}^{m}W_{rev} = \frac{\Delta Q}{\Delta N}, $$

wobei ΔQ die bei der Adsorption von ΔN Molen Gas entwickelten Wärmemengen sind. ${}^{d}W$ und ${}^{m}W$ fallen zusammen, soweit ΔQ im Abschnitt ΔN linear verläuft.

In unseren Versuchen diente das Adsorptionsgefäß mit der Kohle selbst als Kalorimeter, und wir setzen mit genügender Annäherung die Wärmekapazität des Kalorimeters gleich der Wärmekapazität der Kohle. Ist das Gewicht der Kohle gleich G Gramm, deren spezifische Wärme gleich c cal/g und die Temperaturerhöhung durch die Adsorption gleich Δt, so ist

$$ \Delta Q = G\, c\, \Delta t, $$

und wenn die adsorbierte Menge in n *ccm* ΔA und das Normalvolum des Gases V beträgt

$$ \Delta N = G\, \Delta A / V. $$

Wir erhalten deshalb für die mittlere molare Adsorptionswärme

$$ {}^{m}W_{rev} = c\, V\, \Delta t / \Delta A $$

*) Wegen der Bezeichnung „irreversibel" vergl. Bemerkung am Schluß des 2. Abschnitts, S. 76.

Wir setzen nach Angaben der Literatur $c = 0{,}164$ cal/g und das Normalvolum des Argons gleich 22390 ccm und erhalten

$$^{m}W_{rev} = 3672\, \Delta t/\Delta A$$

und

$$^{m}W_{irr} = {}^{m}W_{rev} - RT.$$

In Tabelle 1 sind die erhaltenen Werte angegeben. Die Versuche Nr. 1—8 wurden mit dem Kalorimeter I und die Versuche 1′—4′ mit dem Kalorimeter II ausgeführt. Abb. 4 zeigt die mittleren irreversiblen molaren Adsorptionswärmen beider Versuchsreihen graphisch. Die Werte fallen praktisch zusammen.

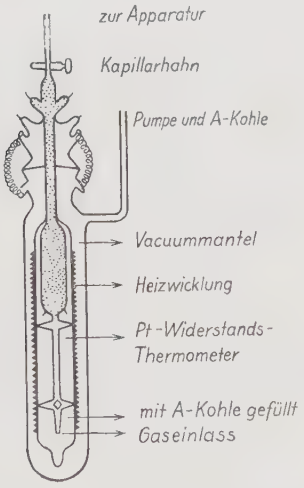


Abb. 3. Adsorptionskalorimeter II

Zur Prüfung der Gültigkeit der Boltzmann-Euckenschen Beziehung berechnen wir die integralen Adsorptionswärmen, indem wir die Summen der gefundenen mittleren Adsorptionswärmen durch die Summen der adsorbierten Mengen teilen:

$$^{i}W_{rev} = \frac{\Sigma \Delta Q}{\Sigma \Delta N} = cV\frac{\Sigma \Delta t}{\Sigma \Delta A} = 3672\frac{\Sigma\, 1/}{\Sigma \Delta A}.$$

Indem wir auch hier RT abziehen, erhalten wir die irreversiblen integralen Adsorptionswärmen. Sie sind in der Tabelle eingetragen.

Schließlich haben wir noch die differentialen Adsorptionswärmen nach der Gleichung

$$^{d}W_{rev} = {}^{i}W_{rev} + \Sigma \Delta A\frac{\partial\, {}^{i}W}{\partial A}$$

berechnet. Die Werte von $\frac{\partial\, {}^{i}W}{\partial A}$ wurden (nach A. Magnus) graphisch ermittelt.

Um die irreversiblen Werte zu erhalten, wurde RT abgezogen. Diese Werte sind in der Tabelle eingetragen und auch in Abb. 4 graphisch dargestellt.

Tabelle 1

Die mittleren, integralen und differentialen Adsorptionswärmen

Nr.	Torr	Δt	$\Sigma \Delta t$	ΔA	$\Sigma \Delta A$	$^{m}W_{irr}$ $\times 10^{-1}$	$^{i}W_{irr}$ $\times 10^{-1}$	$^{d}W_{irr}$ $\times 10^{-1}$
1	8,2	0,08	0,08	0,048	0,048		568	456
	22,8					340		
2	37,3	0,22	0,30	0,202	0,250		384	298
	50,6					275		
3	64,0	0,30	0,60	0,333	0,583		322	260
	69,1					255		
4	74,3	0,33	0,93	0,397	0,98		295	230
	119,7					176		
5	165,1	0,54	1,47	0,86	1,84		239	171
	170,4					170		
6	175,7	0,57	2,04	0,92	2,76		216	143
	276,7					146		
7	377,0	1,11	3,15	2,02	4,79		187	163
	491,0					142		
8	604,2	1,78	4,88	3,24	8,03		169	147
1′	117,2	0,45	0,45	0,63	0,63		205	
	171,0					150		
2′	224,8	0,67	1,12	1,21	1,85		169	
	271,7					144		
3′	318,7	0,91	2,04	1,69	3,54		157	
	397,7					143		
4′	476,8	1,37	3,41	2,55	6,09		151	

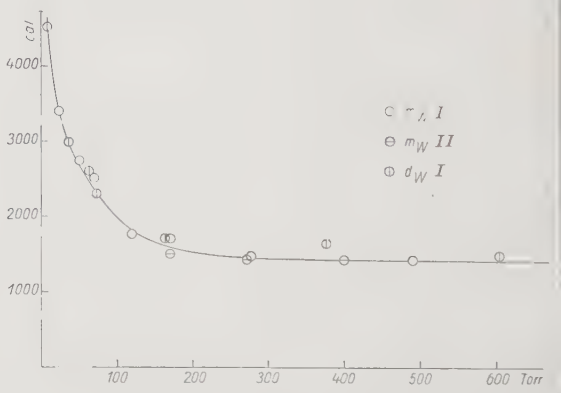


Abb. 4. Mittlere und differentiale Adsorptionswärme von Argon bei 0° C.

In den Gleichungen $W_{irr} = W_{rew} - RT$ für die mittleren, die integralen und die differentialen Adsorptionswärmen ist durch RT nur die Arbeit berücksichtigt, die infolge der Volumverminderung des Gases infolge der Adsorption geleistet wird, aber nicht die Kompressionsarbeit an dem nichtadsorbierten Gas. Diese ist jedoch verschwindend klein gegen RT und erst recht gegen W.

Zusammenfassung

1. Zwei Adsorptionskalorimeter ergaben für die Adsorptionswärmen bei 0° C von Argon an aktiver Kohle übereinstimmende Werte.

2. Es wurden die mittleren, die integralen und die differentialen Adsorptionswärmen bestimmt.

3. Die mittleren und differentialen Adsorptionswärmen sinken bis etwa 220 Torr und einer Bedeckung von etwa 3 Mol Gas je Gramm schnell, um dann konstant zu werden oder langsam weiter zu sinken. Eine „ideale" Adsorption ist daher nur von dem bei 220 Torr noch freien Teil der Oberfläche zu erwarten. Wieweit das der Fall ist, soll die nächste Abhandlung zeigen.

4. Auch auf die Boltzmann-Euckensche Beziehung gehen wir in der nächsten Abhandlung ein.

Literatur

Hückel, E., Adsorption und Kapillarkondensation, S. 22—24 (1928).

Eucken, A., Chem. Lehrbuch der chem. Physik II, **2**, 1204 u. ff. (Leipzig 1944).

Dohse, H., u. H. Mark, Die Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern.

Magnus, A. und M. Brauer, Z. anorg. Chem. **151**, 140 (1926).

Magnus, A. und W. Kälberer, Z. anorg. Chem. **164**, 345 (1927).

Aus dem photochemischen Forschungslaboratorium Vác (Ungarn)

Über die Lichtstreuung von solvatisierten Kolloidteilchen I.

Der Einfluß der Schutzkolloidsolvathülle auf die Trübung von Silberchloridhydrosol. Theoretische und experimentelle Grundlagen

Von Franz Evva, Vác (Ungarn)

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Juni 1953)

I. Einleitung

In früheren Abhandlungen (1, 2) wurde eine Erscheinung mitgeteilt, nach der die Lichtstreuung der von verschiedenen polaren Schutzkolloiden (Gelatine, Polymethacrylsäure) geschützten Silberchloridhydrosole unter sonst gleichen Umständen (Konzentration, Dispersitätsgrad usw.) eine Funktion des p_H ist*).

Als Ursache dieser Erscheinung wurden die in der Schutzkolloidsolvathülle stattfindenden Änderungen angenommen. Wenn das Schutzkolloid ein Polyelektrolyt ist (z. B. die Gelatine), so üben die Änderungen in den ionalen Verhältnissen einen erheblichen Einfluß auf den sterischen bzw. elektrostatischen Zustand des Schutzkolloidmoleküls aus, und zwar unabhängig davon, ob dieses in einer Solvathülle eingebaut ist oder sich in der Lösung frei bewegt. Andererseits lassen die großen Brechungsindexunterschiede, welche zwischen dem geschützten, hydrophoben Teilchen bzw. dem Schutzkolloid vorhanden sind, auch theoretisch darauf schließen, daß die Änderungen, welche in der Struktur der Solvathülle eintreten (wir denken in erster Linie an die sterischen Verhältnisse), die Lichtstreuung solcher Systeme in ziemlich großem Maße beeinflussen. Es ist bekannt, daß bei der Lichtstreuung bzw. Trübung der Sole der relative Brechungsindex der Dispersteilchen, bezogen auf das Dispersionsmedium, eine ausschlaggebende Größe ist. Bei den untersuchten Systemen schließt eine Schutzkolloidhülle, welche einen niedrigen relativen Brechungsindex hat, ein hydrophobes Silberchloridteilchen mit hohem relativen Brechungsindex ein.

Der relative Brechungsindex des Silberchlorids bezogen auf Wasser ist 1,55. Derselbe bei den Proteinen liegt um 1,17—1,20, während bei Hochpolymeren der Brechungsindex etwa von 1,13 bis 1,25 variiert.

Die Makromoleküle, welche die Schutzkolloidsolvathülle bilden, streuen also das Licht unter gleichen Umständen — abgesehen von den Unterschieden in der Gestalt — um drei bis vier Größenordnungen weniger als die geschützten, hydrophoben Silberchloridkörner.

Zur Stützung dieser Tatsachen stellen wir die Extinktionskurven von nicht absorbierenden Teilchen (deren kolloide Lösungen nennt man weiße Sole) mit verschiedenen relativen Brechungsindices dar. Die Werte für $m = 1{,}33$, 1,44 bzw. 1,54 stammen von V. K. La Mer und seinen Mitarbeitern (3, 4), die Werte für $m = 1{,}25$ dagegen von Van de Hulst (5). Abweichend vom Üblichen sind nicht die $E - \alpha -$, sondern die $E/\alpha - \alpha$-Kurven eingetragen (Abb. 1).

E ist der Streuflächenkoeffizient (scattering area coefficient), welcher aus der Theorie von Mie ableitbar ist.

$\alpha = 2\,\pi\,r\,m_0/\lambda$, mit r Radius eines kugelförmigen Kornes, λ die Wellenlänge des angewendeten Lichtes im Vakuum, m_0 der absolute Brechungsindex des Dispersionmediums (bei Hydrosolen $m_0 = 1{,}33$).

Bei den Rechnungen setzt man kugelförmige Teilchen voraus. Man kann in feindispersen Silberhaloidsolen die Teilchen in guter Annäherung als kugelförmig betrachten. Bei kleineren Dispersitätsgraden, z. B. in photographischen Emulsionen, sind die Teilchen prismatisch.

Der Ausdruck E/α weicht von der absoluten Trübung nur in einer Konstanten ab. Die absolute Trübung

*) Es ist übrigens aus der analytisch-chemischen Praxis allgemein bekannt, daß man bei den nephelometrischen Bestimmungsmethoden auf die Einstellung des p_H in den meisten Fällen genau achten muß, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

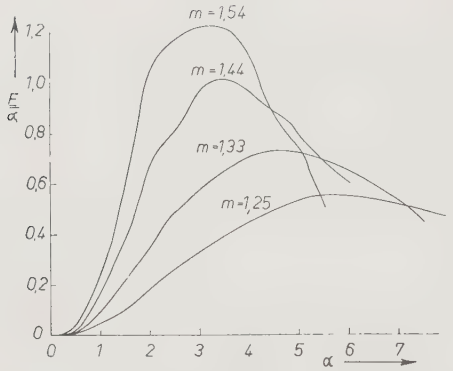


Abb. 1. Die Extinktionskurven farbloser Sole bei verschiedenen relativen Brechungsindices der Dispersoidteilchen

monodisperser weißer Sole kann man nämlich mit folgender Formel angeben (6), (7):

$$\tau = \frac{3\pi c m_0}{2\lambda s} \frac{E}{\alpha} \qquad [1]$$

τ = die absolute Trübung,
c = die Konzentration der dispersen Teilchen,
s = das (makroskopische) spez. Gewicht der dispersen Teilchen.

Die Bedeutung der anderen Buchstaben ist bekannt.

Für polydisperse Sole modifiziert sich die Formel folgendermaßen (7), (8):

$$\tau = k_1 \pi \int_0^\infty E \alpha^2 f(\alpha)\, d\alpha \qquad [2]$$

mit $k_1 = [\lambda/2\pi m_0]^3$ und $f(\alpha)$ die Korngrößenverteilungsfunktion, welche häufig mit einer analytischen Funktion darstellbar ist.

Aus der Gl. [1] ist gut ersichtlich, daß die Trübung der Sole mit höherem Brechungsindex der dispergierten Teilchen stark ansteigt.

Die Solvathülle übt also wegen ihres niederen relativen Brechungsindex eine „abschirmende" Wirkung auf das lichtstreuende Teilchen aus. Nach früheren Feststellungen (1, 2, 9) ist diese Wirkung desto größer, je dichter die Struktur der Solvathülle um das geschützte Korn ist. Bei lokkerer Solvathülle kann die „abschirmende" Wirkung sehr gering sein. Andernfalls (dichte Hülle) sollte man mit einer starken Verminderung der Trübung bzw. der Lichtstreuung rechnen.

Eine unmittelbare experimentelle Prüfung des Einflusses der Solvathülle ist mit großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Die absolute Bestimmung der Teilchengröße ist eine schwierige Aufgabe. Bei dem vorliegenden Problem wäre nur die elektronenmikroskopische Methode zugängig, weil die ultramikroskopische Teilchenauszählung nur eine sehr rohe Annäherung liefert. Die Herstellung der Silberchloridhydrosole geschah nämlich nach der Technik von Ammann (2, 10). Nach der elektronenmikroskopischen Untersuchung von Ammann (11) finden große Verschiebungen in der Polydispersität während der Herstellung statt (Koagulation). Die feindispersen Sole zeigen eher einen monodispersen Charakter, während die gröberdispersen Sole in höherem Maße polydispers sind. In den schon zitierten Abhandlungen (7, 9) wurde gezeigt, daß die in der Polydispersität auftretenden Unterschiede (übrigens unter denselben Umständen: Konzentration, mittlerer Dispersitätsgrad usw.) die Trübung der Sole wenig beeinflussen. Diese Voraussetzung gilt aber nicht für die Zahl der Teilchen, weil diese sich stark mit der Polydispersität ändert, demzufolge kann man die ultramikroskopische Methode für das vorliegende Problem nur mit sehr beschränkter Genauigkeit anwenden.

Für lognormale Korngrößenverteilungen sind z. B. die Verhältnisse wie folgt. Die Verteilungsfunktion lautet:

$$f(\alpha) = C\, e^{-K\,[\ln a/a_0]^2} \qquad [3]$$

wenn C die Maximumordinate der Verteilungsfunktion bedeutet,

α_0 die am meisten vorkommende Teilchengröße,

K eine Konstante, deren Wert als Maß der Polydispersität anzusehen ist (Abb. 2). Bei steigender Polydispersität konvergiert K zu 0, während der Grenzübergang $K \to \infty$ der Monodispersität entspricht.

Die Zahl der Teilchen (N), welche in 1 ccm des Soles vorhanden sind, ändert sich mit der Polydispersität (7, 9) gemäß:

$$N = \frac{k_2}{r_0^3\, e^{15/4K}} \qquad [4]$$

wenn r_0 den am meisten vorkommenden Teilchenradius bedeutet,

$k_2 = 3c/4\pi s$. Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe wie in der ersten Formel.

Aus der Formel [4] ist es wohl ersichtlich, daß die Zahl der Teilchen bei lognormaler Größenverteilung mit steigender Polydispersität ($K \to 0$) exponentiell abnimmt.

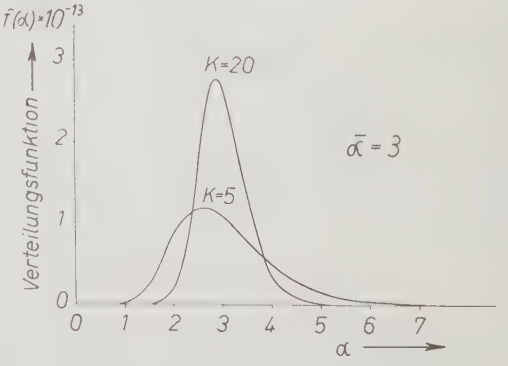


Abb. 2. Die Gestalt lognormaler Korngrößenverteilungskurven

Im weiteren soll nun eine experimentelle Methode mitgeteilt werden, mit welcher man den Einfluß der Solvatation der Teilchen auf die Trübung untersuchen kann. Die Vorteile der Methode sind: 1. daß die absolute Korngrößenbestimmung vermeidbar ist; 2. daß man theoretisch beweisen kann, daß die verwendete Beziehung vom Grade der Polydispersität weitgehend unabhängig ist.

II. Theoretische Grundlagen

Um die absolute Teilchengrößenbestimmung zu vermeiden, unterwirft man nicht die Beziehung Teilchenradius—Trübung, sondern die Teorellsche Dispersitätsquotient-Trübung einer Prüfung.

Bei den Erörterungen betrachten wir die Silberchloridsole als weiße Sole (1).

Die früheren Untersuchungen (1, 2, 9) gründeten sich auf die experimentelle Prüfung des Zusammenhanges: logarithmischer Dispersitätsquotient-relative Helligkeit des Streulichtes unter 45°. Die Messungen wurden mit Zeiss-Pulfrich Nephelometer durchgeführt. Die theoretische Erörterung der auf solche Weise erhaltenen Ergebnisse ist viel weniger leicht als bei der folgenden Methode, obwohl der Grundgedanke beider Verfahren identisch ist. Für die Definition des logarithmischen Dispersitätsquotienten weisen wir auf die angeführten Abhandlungen hin.

Im Jahre 1931 hat T. Teorell (12) eine experimentelle Methode zur Bestimmung des Dispersitätsgrades verschiedener Sole angegeben. Die Methode beruht auf der Bestimmung der absoluten Trübung mittels Lichtdurchlässigkeitsmessungen. Es gilt:

$$\tau = \frac{2 \cdot 303}{l} \log \frac{I_0}{I} \qquad [5]$$

τ die absolute Trübung*),

l die Schichtdicke der kolloiden Lösung, durch welche der Lichtstrahl hindurchgeht,

$\log I_0/I$ die optische Densität, welche aus der photometrischen Durchlässigkeitsmessung direkt bestimmbar ist.

Teorell mißt die Intensitätsminderung des Lichtes bei Durchgang durch ein trübes Medium für zwei verschiedene Wellenlängen $\lambda_3 > \lambda_1$ mit einem Pulfrich-Photometer und bildet den Quotienten aus den Trübungswerten, welche aus der Formel [4] erhalten werden. Den auf solche Weise gewonnenen Wert (der eine Funktion des Dispersitätsgrades der Sole ist) nennt er Dispersitätsquotient (DQ):

$$DQ\,(\lambda_1\,\lambda_3) = \frac{\tau_1}{\tau_3} = \frac{\log [I_0/I_1]}{\log [I_0/I_3]} \qquad [6]$$

Die Werte von $\log [I_0/I]$ liefert direkt die Trommelablesung.

Der theoretische Zusammenhang des DQ und der Teilchenradien wurde schon in (8) diskutiert. Nach dieser kann man DQ als eine implizite Darstellung der Teilchenradien betrachten, und der theoretische Wert für weiße Sole ist:

$$DQ\,(\lambda_1, \lambda_3) = \frac{E\,(\lambda_1)}{E\,(\lambda_3)} \qquad [7]$$

Bei Kenntnis von $E \longleftrightarrow \alpha$ bzw. $E/\alpha \longleftrightarrow \alpha$ sind die theoretischen Werte von DQ berechenbar.

Das Prinzip der Meßmethode ist also folgendes: 1. Wir bestimmen bei drei verschiedenen Wellenlängen λ_1, λ_2, λ_3 die absolute Trübung. Es ist zweckmäßig eine rote, grüne und blaue Spektrallinie auszuwählen. 2. Aus den Werten, welche man bei λ_1 und λ_3 erhält, bildet man den DQ. 3. Man stellt den Zusammenhang $DQ\,(\lambda_1,\lambda_3)$ $-E\,(\lambda_2)/\alpha$ (= konst. × Trübung) dar, welche wir anstatt der Relation Teilchenradius-Trübung prüfen.

Abb. 3 zeigt den Zusammenhang DQ $-E/\alpha$ für weiße Sole mit verschiedenen Brechungsindexverhältnissen und mit verschiedenem Grad der Polydispersität, berechnet mit den Wellenlängen $\lambda_1 = 496\,\mathrm{m}\mu$, $\lambda_2 = 574\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda_3 = 665\,\mathrm{m}\mu$.

Aus der Abb. 3 folgt: 1. Der Zusammenhang $DQ - E/\alpha$ ist von der Polydispersität ziemlich unabhängig. Praktisch kann man ihn als unabhängig ansehen. Die bei dem relativen Brechungsindex $m = 1{,}55$ für monodispersen Fall sich zeigenden Schwankungen sind auf die Asymmetriestellen der Extinktionskurve zurückzuführen. Eine ausführliche Diskussion dieser Schwankungen enthält die schon früher angeführte Arbeit von Van de Hulst. 2. Je kleiner der relative Brechungsindex der Teilchen ist, desto kleiner sind die zu identischen DQ-Werten gehörenden E/α-Werte. Und diesen Umstand verwenden wir beim Studium der abschirmenden Wirkung der Schutzkolloidsolvathülle auf die Lichtstreuung bzw. Trübung.

III. Experimentelle Grundlagen — Die Änderung der Trübung mit dem p_H für Silberchloridhydrosole, geschützt durch Polymethacrylsäure

Die eben dargelegten theoretischen Zusammenhänge verwenden wir nun zur Prü-

*) Teorell nennt den Wert τ, welcher ein analoger Begriff zum Lambert-Beerschen Extinktionskoeffizienten ist, „Schwächungskonstante". Nach der modernen Nomenklatur der Theorie von der Lichtstreuung (13) nennt man diese Größe absolute Trübung.

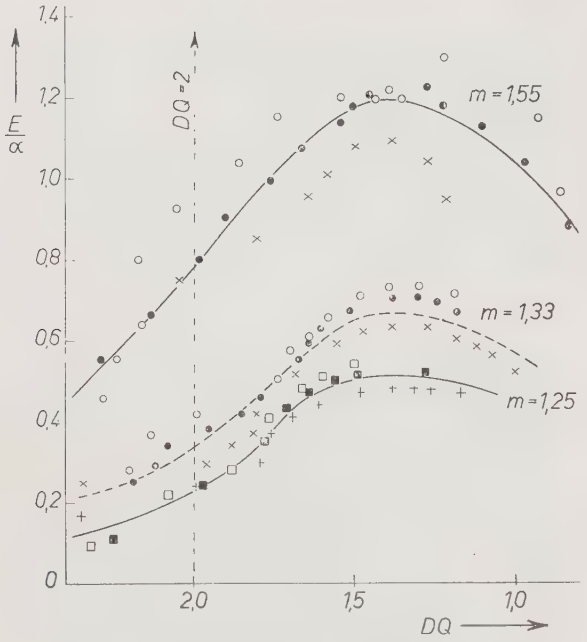


Abb. 3. Der theoretische Zusammenhang zwischen DQ und E/α für Teilchen mit verschiedenen relativen Brechungsindices (m = 1,25, 1,33 bzw. 1,55) und bei verschiedenem Grad der Polydispersität. Die Korngrößenverteilung ist lognormal (1. [○ □], $K = \infty$. Das Sol ist monodispers. 2. [○ ■], K = 20. Das Sol ist mittelmäßig polydispers. 3. [×, +], K = 5. Das Sol ist sehr polydispers. Siehe auch Abb. 2!). Wellenlängen in mμ sind λ_1 = 496, λ_2 = 574, λ_3 = 665

fung solcher Silberchloridhydrosole mit verschiedenem mittleren Dispersitätsgrad, welche durch Polymethacrylsäure geschützt und bei verschiedenen p_H hergestellt worden sind. Die Ergebnisse kann man nämlich weitgehender interpretieren als bei Verwendung von Gelatine als Schutzkolloid, weil letztere komplizierter aufgebaut ist.

Die Polymethacrylsäure ist ausführlich untersucht worden (z. B. (14)). Die Dissoziationsverhältnisse sind ziemlich weitgehend bekannt (15), und der Bau dieses Makromoleküls ist wesentlich einfacher als der von Gelatine. Es erwies sich als eine sehr geeignete Modellsubstanz.

Die Polymethacrylsäure wurde nach einer etwas vereinfachten Methode (16) von Morawetz und Hughes (17) in Benzol als Lösungsmittel hergestellt. Als Katalysator diente Benzoylperoxyd.

Das bei den Untersuchungen angewandte unfraktionierte Muster hatte ein mittleres Molekulargewicht von 101000, aus Viskositätsmessungen in M/500 HCl nach der Formel von Katchalsky und Eisenberg (18) ermittelt.

Die Herstellung der Sole geschah nach der Technik von Ammann (2). An dieser Stelle möchten wir nur erwähnen, daß die Zusammensetzung der Sole in jedem Falle folgende war:

1. Silberchloridkonzentration: 13,3 Milliäquivalent/Liter (20 ml n/10 Ag NO_3/150 ml Sol).
2. Schutzkolloidkonzentration: 1 g lufttrockene Polymethacrylsäure/100 ml Sol.
3. Die Silberchloridteilchen waren isoelektrisch, d. h. die Ionen Ag^+ bzw. Cl^- wurden in äquivalenter Menge angewandt.
4. Die Temperatur der Koagulation war 77° C.
5. Die Sole wurden nach 40facher Verdünnung photometriert. Das entspricht einer AgCl-Konzentration $4{,}77 \times 10^{-5}$ g/ml und einer Schutzkolloidkonzentration $2{,}5 \times 10^{-2}$ g/ml. Unter diesen Umständen ist die Eigentrübung des Schutzkolloids ($\tau \sim 10^{-3} - 10^{-4}$) neben der Trübung der geschützten AgCl-Körner ($\tau \sim 10^{-1}$) vernachlässigbar klein.

Die Messungsmethodik ist sehr einfach. Man kann mit einem Pulfrich-Photometer arbeiten. Die Küvette war 5 cm dick. Es wurde mit den Filtern S 66, S 57 und S 50 gearbeitet, und die Werte wurden mit den Filterschwerpunkten dieser Filter berechnet.

Mit den Werten aus den Filtern S 66 bzw. S 50 ermittelt man DQ, während die Messung mit dem Filter S 57 den Wert $\tau(\lambda_2)$ liefert, der von $E(\lambda_2)/\alpha$ nur um einen konstanten Faktor abweicht.

Abb. 4 zeigt, daß DQ gemäß den Formeln [1], [4] und [6] von der Konzentration unabhängig und eine Funktion des Dispersitätsgrades ist (8), (12). Die Trübung ändert sich mit der Konzentration nach dem Gesetze von Lambert-Beer.

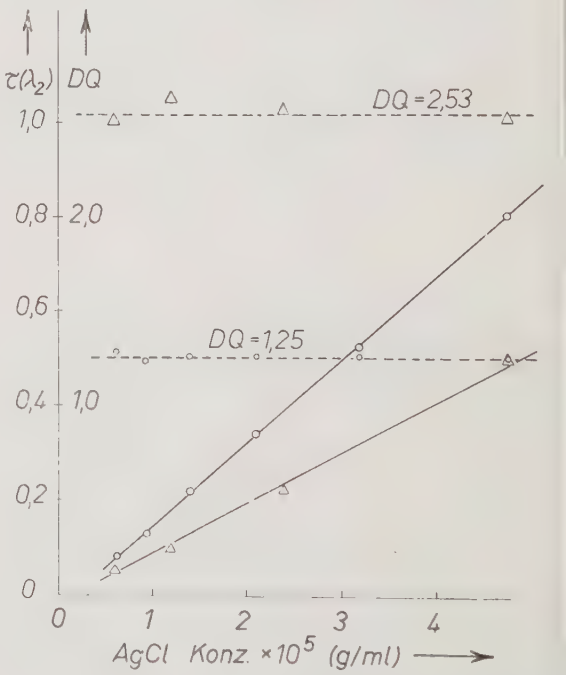


Abb. 4. Die Konzentrationsabhängigkeit der Trübung bzw. des DQ von zwei verschiedenen AgCl-Solen (geschützt durch Polymethacrylsäure) mit verschiedenem, mittleren Dispersitätsgrad. (DQ = 1,25 [○] bzw. 2,53 [△], p_H = 4,0). DQ ist von der Konzentration unabhängig
———— Trübung-Konzentrationskurve
- - - - - - DQ-Konzentrationskurve

Abb. 5 stellt die DQ-τ-Kurven verschiedener Sole dar, welche bei verschiedenen p_H-Werten hergestellt wurden. Der Vergleich der theoretischen und experimentellen Kurven zeigt, daß die experimentellen Kurven sich bei steigendem p_H (steigende Dissoziation) von den Werten für höhere Brechungsindices ($m = 1{,}55$) zu denen kleinerer ($m = 1{,}25$) verschieben.

Die theoretischen Kurven nehmen steiler zu als die experimentellen. Man darf aber nicht vergessen, daß unsere Ableitungen nur einen approximativen Charakter haben, und zwar besonders hinsichtlich folgender Punkte: 1. Die theoretischen Werte beziehen sich auf optisch homogene, kugelförmige Teilchen, während die tatsächlichen Teilchen nur mit einer diffusen Schicht, welche niedrigen Brechungsindex hat, bedeckt sind. 2. Die theoretischen Kurven setzen eine vollkommen monochromatische Lichtquelle voraus, während die Lichtfilter das Licht in einem mehr oder weniger engen Spektralbereich durchlassen. 3. Die tatsächliche Korngrößenverteilung ist in den meisten Fällen nur approximativ mit analytischen Funktionen darstellbar.

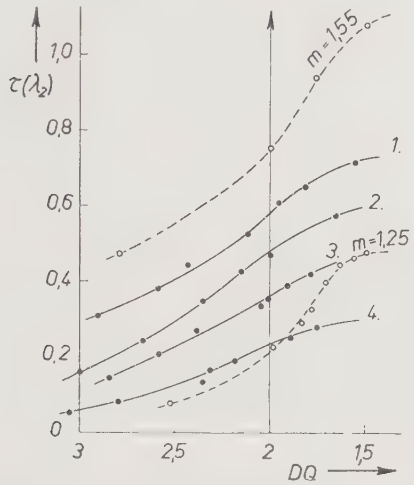


Abb. 5. Der experimentelle Zusammenhang zwischen DQ und Trübung in durch Polymethacrylsäure geschützten Silberchloridhydrosolen bei verschiedenen p_H-Werten (p_H = 1. 3,75, 2. 4,72, 3. 4,95, 4. 5,14). Die gestrichelten Kurven stellen theoretische Werte für kugelförmige, mittelmäßig polydisperse ($K = 20$) Teilchen mit den relativen Brechungsindices $m = 1{,}55$ bzw. 1,25 dar

Die Verhältnisse sind übersichtlicher, wenn wir die in den vorigen Kapiteln erwähnten Darstellungsmethoden anwenden. Abb. 6 zeigt den Zusammenhang $\tau\,(\lambda_2) - p_H$ bei $DQ = 2$. Aus der Abb. 6 ist klar ersichtlich, daß die Trübung der Sole mit steigender Dissoziation des Schutzkolloids abnimmt.

Die Dissoziation der Polymethacrylsäure berechnet sich aus der p_H-Titrationskurve, welche auf $c = 0$ extrapoliert wird. Nach den Angaben von Oth und Doty (19) gilt

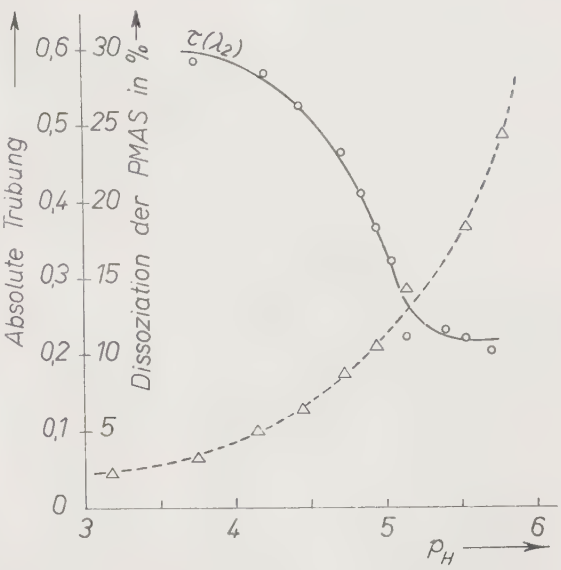


Abb. 6. Die Abhängigkeit der Trübung von der p_H in durch Polymethacrylsäure geschützten Silberchloridhydrosolen
$\tau\,(\lambda_2)$-p_H-Kurve bei $DQ = 2$
p_H-Dissoziationskurve der Polymethacrylsäure

$$[p_H]_{c=0}^{\alpha} = 7{,}70 - 2{,}45 \log \left[\frac{1}{\quad}\right] \qquad [8]$$

(α der Dissoziationsgrad). Es ist zu erwähnen, daß die Anwendung dieser Gleichung für das vorliegende Problem in der Hinsicht approximativ ist, daß 1. außer dem Makroion und seinem Gegenion auch andere Ionenarten (NaCl) vorhanden sind; 2. der Temperaturkoeffizient vernachlässigt wird, jedoch, wie auch die Experimente zeigen, ist das Verfahren für die qualitative Behandlung des Problems hinreichend.

IV. Die Diskussion der Ergebnisse

Die Gestalt der $\tau\,(\lambda_2)$-p_H-Kurve kann man gemäß Abb. 7 interpretieren. Die folgenden Erörterungen haben in der Hinsicht nur formalen Charakter, als die Frage der Polymolekularität der Schutzkolloidhülle noch offen bleibt. Für diese Frage hoffen wir aus Stabilisationsmessungen (20) Aufklärung zu erhalten. Man darf allerdings voraussetzen, daß die Polymethacrylsäurehülle polymolekular ist, ähnlich wie Gelatine. Die ausführliche Diskussion dieser Frage für die Gelatine mit Hilfe der Ergebnisse von Pouradier und Roman (21), sowie von Sheppard und seinem Mitarbeiter (20), (22), wird in einer bald erscheinenden anderen Abhandlung (2) besprochen, daher seien die Verhältnisse nur kurz erwähnt: 1. Die erste monomolekulare Solvatschicht haftet mit sehr großen Kräften irreversibel an der polaren Kristallfläche des Silberhaloids (Ψ-Adsorption). 2. An der ersten Schicht

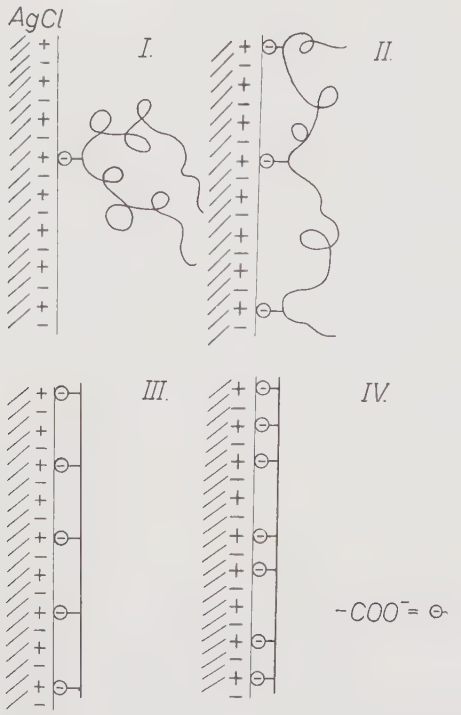


Abb. 7. Die stark schematische Darstellung der Haftung von Polymethacrylsäure an der AgCl-Oberfläche bei steigender Dissoziation

können weitere Schichten haften. Die Adsorption dieser ist aber schon reversibel (Θ-Adsorption), und ihre Struktur ist um so lockerer, je größer der Abstand von der AgCl-Kristalloberfläche ist. Pouradier und Roman (21) setzen voraus, daß auf der AgCl-Oberfläche nicht alle Haftpunkte durch die erste Solvatschicht bedeckt sind, sondern auch die Moleküle der zweiten Schicht einem geringen Teil der polaren Gruppen unmittelbar auf der polaren Kristalloberfläche aufsitzen. Der zweiten Schicht können sich weitere Schichten anschließen. Naturgemäß sind aber diese „äußeren" Schichten viel weniger fest gebunden als die erste irreversible Schicht. 3. Nach unseren früheren Auffassungen (1, 2, 9) können diese „äußeren" Schichten das geschützte Korn entsprechend dem Aufbau der Solvathülle dichter oder lockerer umgeben.

Was die Möglichkeiten des verschiedenen Aufbaues der Schutzkolloidsolvathülle (bei steigendem Dissoziationszustand des angewandten polaren Makromoleküls) betrifft, können wir folgendes annehmen: Eine Solvathülle in verdichtetem Zustande kann dadurch entstehen, daß: 1. Die Zahl der Haftpunkte wächst. Bei steigender Dissoziation wenden sich nämlich immer mehr polare Gruppen der Molekeln der ersten Schicht der Kristalloberfläche zu, während die hydrophoben Gruppen in die entgegengesetzte Richtung zurückgedrängt werden. Die zweite Schicht schließt sich also mit ihren hydrophoben Gruppen der ersten Schicht an, obwohl, wie schon früher erwähnt, nach Pouradier und Roman die Möglichkeit, wenn auch in geringerem Maße, auch für die zweite Schicht besteht, sich direkt der Kristalloberfläche anzuhaften. Man kann also voraussetzen, daß die Zunahme der Haftpunkte die Ausbildung einer Schutzkolloidhülle mit dichterer Struktur ermöglicht. 2. Andererseits wird auch die Entknäuelung der Polymethacrylsäuremolekeln mit steigender Dissoziation die Entstehung einer dichteren Solvathülle begünstigen. Man kann voraussetzen, daß sich im entknäuelten Zustand die Hauptvalenzketten viel dichter nebeneinander legen als im geknäuelten Zustand. 3. Jene Auffassung, daß die Dicke der Solvathülle sich gemäß den ionalen Verhältnissen ändert, wird von den Ergebnissen Sheppards und seiner Mitarbeiter (20) nicht gestützt, obwohl man diese Frage als noch nicht endgültig entschieden ansehen sollte.

Auf Grund dieser Tatsachen können wir die Kurve der Abb. 6 gemäß Abb. 7 folgendermaßen interpretieren (in der Abb. 7 wurde der Einfachheit halber nur ein Makromolekül dargestellt, welches das Verhalten der „äußeren" Solvatschicht stark schematisch repräsentiert) (Abb. 7): 1. Für $p_H = 3$ ist die Polymethacrylsäure noch sehr wenig dissoziiert. Dort genügen schon wenige $-C.OO^-$-Gruppen, um eine Schutzkolloidhülle an der polaren AgCl-Oberfläche zu erzeugen. Die Struktur der „äußeren" Schichten ist aber in diesem Zustand noch sehr locker. 2. Bei steigender Ionisation nimmt die Zahl der Haftpunkte sowohl an den AgCl-Oberflächen, als an der ersten Solvatschicht so lange zu, bis die dichteste Struktur (3) entsteht. Wenn dieser Sättigungszustand erreicht ist, findet eine weitere Verdichtung auch bei weiterer zunehmenden Ionisation (4) nicht mehr statt.

Aus der Abb. 6 sieht man, daß die Verminderung der Trübung bzw. Lichtstreuung parallel mit der Dissoziation der Polymethacrylsäure läuft: 1. Von $p_H = 3$ bis 4, bei dem der Dissoziationsgrad nur langsam steigt, nimmt auch die Trübung nur langsam ab. 2. Der rapide Abfall der Trübung

findet im Bereich $p_H = 4-5$ statt, bei dem der Dissoziationsgrad von einigen Prozenten bis etwa 12—13 % steigt. Bei $p_H = 4$ ist also nur noch jede 20. bzw. 25. –COOH– Gruppe, bei $p_H = 5$ dagegen schon jede achte ionisiert. Die Struktur der Schutzkolloidhülle ändert sich also besonders stark in diesem Bereich. 3. Bei $p_H = 5-5{,}2$ ist die dichteste Struktur erreicht. Von diesem Punkt an läuft die Kurve in dem untersuchten Bereich parallel mit der Abszisse.

Die obige Auffassung wird durch die Kurve Abb. 8 unterstützt. Abb. 8 stellt die Trübung $DQ = 2$ als Funktion des Chloridüberschusses in Äquivalentproz. für solche Sole dar, welche beim $p_H = 4{,}85$ hergestellt worden sind. Mit steigendem Chloridüberschuß nimmt die negative Ladung der hydrophoben AgCl-Körner zu. Da das Schutzkolloid auch negativ geladen ist, sollte die Solvathülle wegen der Coulombschen Abstoßungskräfte um so lockerer sein, bei je größerem Chloridüberschuß das Silberchlorid ausgefällt wurde. Diesen Effekt zeigt die Abb. 8 tatsächlich. Man sieht, daß sich nicht nur die Verdichtung, sondern die Auflockerung einem Grenzzustand nähert. Bei höherem Chloridüberschuß hört die Schutzwirkung auf. Es ist beachtenswert, daß die Polymethacrylsäure noch bei ziemlich hohem Chloridüberschuß die AgCl-Körner vor grober Ausfällung trotz der Coulombschen Abstoßungskräfte schützen kann. Es ist jedoch zu bemerken, daß sich Unterschiede zwischen den blockpolymerisierten bzw. in benzolischer Lösung hergestellten Proben zeigen. Die ersteren

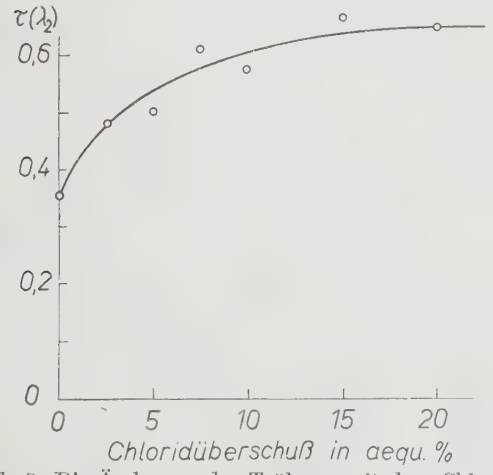


Abb. 8. Die Änderung der Trübung mit dem Chloridübersohuß (bzw. mit der elektrischen Ladung der AgCl-Körner) in durch Polymethacrylsäure geschützten Silberchloridhydrosolen bei $DQ = 2$ bzw. $p_H = 4{,}95$

üben eine viel geringere Schutzwirkung aus. Schon bei 25 Äqu. Proz. fällt AgCl in vielen Fällen grob aus, während die Schutzwirkung der letztgenannten noch bei 40 % Chloridüberschuß unter den Versuchsbedingungen der Ammannschen Methode (2, 9, 10) vollkommen ist. Weitere Experimente sind im Gange.

Zusammenfassung

Es ist eine einfache Methode beschrieben, mit der man den Einfluß der Schutzkolloidhülle auf die Trübung von solvatisierten AgCl-Teilchen studieren kann.

Die Methode ist folgende: 1. Man bestimmt aus drei photometrischen Durchlässigkeitsmessungen die Relation von Trübung zu DQ (Dispersitätsquotient nach Teorell) für solche Sole, die bei verschiedenen p_H-Werten hergestellt wurden. 2. Die zu einem bestimmten DQ gehörenden Trübungswerte prüft man als Funktion des p_H.

Die AgCl-Sole wurden in Gegenwart von 1 g/100 ml Polymethacrylsäure als Schutzkolloid nach der Technik von Ammann hergestellt.

Man nimmt an, daß die Schutzkolloidhülle das geschützte hydrophobe AgCl-Korn entsprechend den ionalen Verhältnissen mit verschiedener Dichte umgeben kann. Je mehr die Polymethacrylsäure dissoziiert ist, desto dichter ist die Solvathülle. Wegen des kleinen relativen Brechungsindex des Schutzkolloids ist die Trübung bzw. Lichtstreuung dieser Sole unter sonst gleichen Umständen geringer als für Sole, bei denen die Schutzkolloidhülle eine lockere Struktur hat.

Literatur

1) Evva, F., Z. wiss. Photogr. **47**, 39 (1952).
2) Evva, F., Z. wiss. Photogr. **48** (1953), im Druck.
3) La Mer, V. K., E. C. Y. Inn, I. B. Wilson, J. Colloid Sci. **5**, 471 (1950).
4) Kenyon, A. S., V. K. La Mer, J. Colloid Sci. **4**, 163 (1949).
5) Van de Hulst, H. C., Rech. Astr. de l'Obs. **11**, 2, 21 (1949).
6) Edsall, J. T., W. B. Dandliker, Fortschr. chem. Forschg. **2**, 1 (1951).
7) Evva, F., Z. physik. Chem. **202**, 208 (1953).
8) Evva, F., Z. physik. Chem. **203**, (1954) im Druck.
9) Evva, F., Z. wiss. Photogr. **47**, 145 (1952).
10) Ammann-Brass, H., Kolloid-Z. **110**, 105 (1948).
11) Ammann-Brass, H., Sci. Ind. photogr. **23**, 161 (1952).
12) Teorell, T., Kolloid-Z. **54**, 58 (1931).
13) Oster, G., J. Polymer. Sci. **9**, 525 (1952).
14) Kuhn, W., Z. angew. Phys. **4**, 108 (1952).
15) Katchalsky, A., P. Spitnik, J. Polymer. Sci. **2**, 432 (1947).
16) Evva, F., O. Szimán, Magy. Kém. Folyóirat **59**, 195 (1953).
17) Morawetz, H., W. L. Hughes, J. Phys. Chem. **56**, 64 (1952).
18) Katchalsky, A., H. Eisenberg, J. Polymer. Sci. **6**, 145 (1951).
19) Oth, A., P. Doty, J. Phys. Chem. **56**, 43 (1952).
20) Sheppard, S. E., R. H. Lambert, D. Swinehart, J. chem. Phys. **13**, 372 (1946).
21) Pouradier, J., J. Roman, Sci. Ind. photogr. **23**, 4 (1952).
22) Sheppard, S. E., A. S. O'Brien, G. L. Beyer, J. Colloid Sci. **1**, 213 (1946).

From the Research Laboratory of Gestetner Ldt., Tottenham-London

The Rheological Diagram

By A. de Waele and Mrs. G. L. Lewis

With 4 illustrations

(Eingegangen am 27. August 1953)

According to Maxwell's theory of viscous flow, when a fluid is subjected to a tangential displacement, a time-decaying stress is stored up as a potential energy of elastic deformation The stress set up after the deformation falls off exponentially at a rate proportional to its maximum value at zero time and at a rate $1/T$, where T is referred to as the time of relaxation and characterises the viscosity of the material.

Non-Newtonian materials, which include plastic bodies and non-Newtonian fluids (pseudo-liquids) such as the lower concentrations of cellulose ester sols, etc., exhibit a somewhat analogous mechanism in which a time factor plays a part. Thus, both these types of materials exhibit Newtonian flow (dS/dv constant) when subjected to a sufficiently high rate of flow (reciprocal time of unit shear). However, in the particular case of plastic bodies, it can easily be demonstrated that, unlike true fluids, the time during which the body is subjected to a limited strain (tangential angle of deformation or threshold rigidity) is without effect upon the dissipation of the internal elastic strain developed.

In experiments conducted in the apparatus available for investigations on flow, one is restricted to forms in which there is a radial shear gradient across the couple. In other words, neither in the capillary plastometer nor in the coaxial instruments is the shear truly co-planar. Below those stresses at which the before-mentioned complete Newtonian flow enters, an inertia of stress manifests itself as a discontinuity in the zone of flow of the system. In the case of plastic bodies, this effect is clearly observable as a boundary of the stressed material separating two zones, the one being stressed beyond its threshold of rigidity and within which a velocity gradient exists, and the other under a stress which in magnitude falls below this threshold.

There is good reason to believe that non-Newtonian or pseudo-fluids, although not exhibiting subjective rigidity, also behave under tangential stresses as if they displayed a threshold stress parameter (de Waele and Dinnis, Physics 7, 426, 1936). Thus, at the very low velocity gradients ruling in falling sphere determinations of viscosity, they display Newtonian behaviour, i. e. $dS/dv = S/v$. As velocity gradients are increased, the characteristic curved non-Newtonian flow line appears in the rheological plot, the curvature progressively diminishing until an asymptote to the curve is reached. The rheological behaviour of these two types of materials, the plastic and the pseudo-fluid, conforms in the curved range of the stress-shear relationship to the co-existence of two regimes of flow, the one progressively giving way to the other until, at the asymptote and beyond, the one regime — Newtonian — dominates. In the case of plastic flow through a capillary, an inner unsheared plug or core carried within the outer sheared sleeve of material is readily observed, and the structure of the large polymer molecules of pseudo-fluids indicates that within that range of stresses at which the sol obeys Poiseuille's law, the dispersate behaves as a true solution (fluid) of large molecules exhibiting no mutual interference effect. Beyond this threshold of stress, polymer molecules progressively unravel and adlineate, thereby presenting a diminishing cross-sectional resistance to the flow streamline. The mechanisms of flow of the two types of materials would, however, exhibit the difference that, whilst in plastic bodies the field of force determining rigidity is interparticulate, i. e. from one primary particle to another, the field of force determining the linking across from one section to another of the same molecule is intra-molecular or directed inward and does not effect the formation of secondary clusters of molecules. The inter-particulate forces acting in plastic materials exercise their action from one primary particle to another and eventually result in cross-linked flocculates immobilising within themselves some of the fluid phase.

Since the effect of shear is entirely reversible in both types, no permanent change in the shape or progress of the rheological curve results from previous shear. It is then evident that an opposing effect to that

induced by shear is operative under all conditions, whether dynamic or static. This force tends to cause reversal of deflocculation, whether intra-molecular or inter-particulate, and unlike the deflocculating effect independently controllable by shear rate, is determined by the nature of the material.

Thus, apart from the fact that the degree of stress developed by shear in true fluids is solely time-dependent and that no threshold of deformation is operative, whilst being both time- and deformation-dependent in non-Newtonian bodies, there is an analogy between the two broad types of systems in that a restoring force tending to effect reversion to the unsheared state exists in both.

If F be the strength of the residual field at any given rate of shear, v the velocity gradient, and $1/T$ the rate of flocculation determined by the intensity of the field:

$$dF/dv = -T \cdot F \quad or, \quad ln\, F = -T \cdot v + C$$

At $v = 0$, $C = \ln F_0$, the maximum strength of the field at zero rate of shear. Then:

$$F = F_0 \cdot \exp(-T \cdot v) \qquad [1]$$

This gives the relationship between residual stress and velocity gradient of the form shown in Fig. 1.

The stress applied in capillary shear is used, not only to deflocculate, but to induce viscous flow of the deflocculated fraction:

Total stress applied $= S_f + S_v = (F_0 - F_0 \cdot \exp(-T \cdot v) + v/\mu$ [1A], where $\mu = dv/dS$ over the upper linear portion of the line. These relationships are shown in Fig. 2.

It is now necessary to consider the effect of the above described mechanism as it affects the flow in a capillary under varying stresses which may be applied. If no assumption be made as to the nature of the variation of apparent viscosity with shear rate, the only data available from the rheological curve are the stress S *at the wall* of the capillary $PR/2L$, and the velocity gradient *at the wall*:

$$(S \cdot dQ/dS + 3Q)/\pi \cdot R^3$$

where S = stress applied and Q = efflux velocity in c.c./sec.

For any given velocity gradient at the wall, the velocity gradients within the capillary diminish radially towards the centre. Thus for each value of the wall v. g. short of that at which the material wholly behaves as a fluid and the stress/shear rate relationship becomes linear at high stress values, there exists the surface of a cylindrical core within the capillary at which a threshold value of shear rate just operates to deflocculate. Whilst in the case of non-Newtonian fluids this threshold just marks the inception of the unkinking of the molecules, beyond which diminished cross-sections of the molecules are presented to the streamline, in the case of rigid materials, it marks the boundary of the surface of a central plug within which there is no velocity gradient.

Whatever be the actual mechanism of deflocculation, the growth in thickness of the deflocculated sleeve of flow corresponds with the increase of the fraction under fluid flow obtained at the expense of the flocculated inner core. This is the case

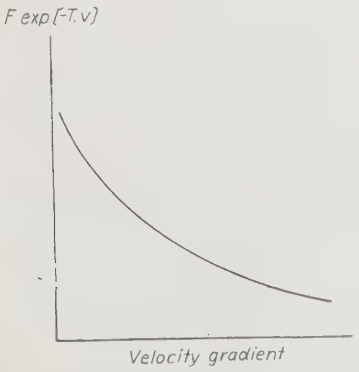


Fig. 1. Decrease of flocculation with increasing velocity gradient

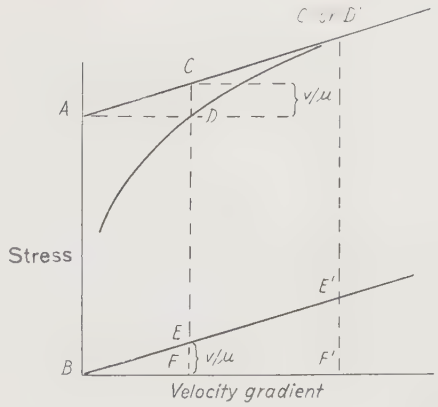


Fig. 2. At S = DF { Applied stress = DF; Stress F_0 = AB; Viscous stress v/μ = EF
$F_0 - F \cdot \exp(-T \cdot v)$, residual flocculation = CD
At S = C′ F′ { Applied stress = C′ F′; Stress F_0 = CE; Viscous stress v/μ = E′ F′
$F_0 - F \cdot \exp(-T \cdot v)$ or residual flocculation = zero

whether or not the actual linkages are operative within one and the same polymer molecule (non-Newtonian fluid) or extend from one primary particle to another.

The coefficient of flow dS/dv along the linear part of the curve implies a mechanism of flow where increases in applied stress dS serve to produce corresponding increases in flow dv and where this coefficient remains constant as in purely Newtonian flow. It is evident, therefore, that one of the two mechanisms by which further increases in applied stress are dissipated ceases where the line becomes coincident with the asymptote.

Nevertheless, at all points on the curved portion of the line, the retention or persistence of an inner zone imparts an additional deceleration on the wall layer from which the rheological data is recorded. Since this additional drag on the wall layer diminishes as the flocculated core becomes less and less with increasing velocity gradient, the *apparent* residual viscosity similarly falls until the asymptote is reached.

It is now generally recognised among practical rheologists that direct evidence for the existence of rigidity in a plastic material cannot be shown on the rheological diagram, the curve appearing to extend continuously to the origin of the two axes. This is clearly shown in a publication by Roller and Stoddard (J. Phys. Chem., 48, No. 6, 410, 1944) who point out that a threshold of rigidity can only be measured as an angle of deformation by a static method (p. 422, ibid.). Nevertheless, this claim needs some qualification as will be considered when we deal with the experimental part of this communication.

Geometry of the Rheological Curve

The rheological curve of both a plastic body and of a non-Newtonian fluid, as obtained from the data of applied stress and velocity gradient at the wall of a capillary is shown in Fig. 3, the points near the common origin not being shown as they are not realisable experimentally.

The curve then shows the following characteristics:

1. The change of curvature with increasing stress is negative.

2. The curvature becomes zero at "infinite" values of S and v.

3. Since plastic bodies withstand limited stresses without corresponding shear response, i. e. below threshold rigidities, the

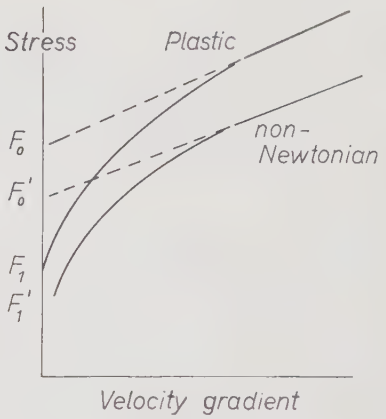


Fig. 3. Rheological lines of a plastic body and of a non-Newtonian fluid

curve if produced should cut the stress axis. This is naturally conditional on the same regime being maintained down to values approaching zero stress. It will be shown later that there is evidence that at very low rates of shear another regime of flow becomes operative to modify the curvature near this point to linearity extending to zero rate of shear.

The rheological line has a gradient which diminishes progressively to a constant value as the ratio v/T increases:

$$d^2S/dv^2 = -K \cdot \exp(-v \cdot T) \qquad [1b]$$

K and T being constants of the material. Then:

$$dS/dv = (K/T) \exp(-v \cdot T) + C_1 \qquad [2]$$

For large values of v:

$$dS/dv = 1/\mu \qquad [3]$$

The complete flow equation is then:

$$dS/dv = (K/T) \exp(-v \cdot T) + 1/\mu \qquad [4]$$

T and K may be evaluated as follows:

$$(dS/dv - 1/\mu) = (K/T) \exp(v \cdot T) \qquad [5]$$

$$\text{or } \ln(dS/dv - 1/\mu) = \ln K - \ln T - v \cdot T \qquad [6]$$

Plotting the left-hand side of the last equation against v, T will be the gradient of the straight line obtained. K is determined from the intercept to the line where T is known.

The intercept to the asymptote of the line F_0 is obtained by integration of the last equation in its non-logarithmic form:

$$S = -(K/T^2) \exp(-v \cdot T) + v/\mu + F_0 \qquad [7]$$

For large values of v, this gives a straight line:

$$S = v/\mu + F_0 \qquad [8]$$

Were the flow regime of the foregoing maintained down to vanishingly low values

of v, the curve would intercept the stress axis at the value $v = 0$, or

$$S = F_0 - K/T^2 = F_1 \qquad [9]$$

This second intercept F_1 is not to be confused with the threshold rigidity which is determinable by static methods, e. g. the parallel-plate plastometer, which yields much smaller values. This intercept F_1 has, in the present state of our knowledge, no definite significance beyond indicating the change in the flow process at very low shear rates.

Indeed, our unpublished experiments with the parallel-plate plastometer show that at the very low rates of flow at which this apparatus functions, there is a linear relationship between stress and shear rate with plastic materials and that this line intercepts the stress axis at the threshold of rigidity. (Fig. 4.) This instrument measures the rate of flow across two infinitesimally-thin cone-shaped planes of undisturbed material, and thus its results depict a single continuous regime of simple flow. (J. R. Scott, Trans. India-Rubber Industry, **7**, No. 2, 1, 1931; **10**, No. 6, 481, 1935, and R. L. Peek Junr., J. Rheology, **3**, No. 3, 345, 1932.)

The linear relationship between stress and shear rate at the very low rates of shear of the falling-sphere viscometer (de Waele and Dinnis, ibid.) must equally correspond to a homogeneous flow of a phase in a physically unaltering state.

The mixed flow in capillary shear of all non-Newtonian bodies at rates of shear beyond those referred to is thus responsible for the curvelinear relationship observed and does not imply the acceptance of the paradoxical conception of a "shear-variable viscosity".

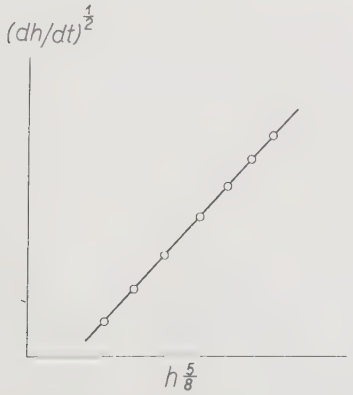


Fig. 4. Stress/shear plot of a plastic body from parallelate plastometer data

As a summary, it may be stated that:

1. The Newtonian flow of a shear-deflocculated aggregate or shear-elongated dispersion of polymer molecules obeys the equation:

$$S = v/\mu$$

2. If an increasing stress stored up as an increasing elastic strain within the flocculates or coiled molecules resulted in a sudden breakage of the links at a critical value of shearing stress, F_0, and beyond such stress the system were to obey Poiseuille's law, the process would be in conformity with the equation of a St. Venant body:

$$S = v/\mu + F_0 \qquad [10]$$

The flow regime of the shear-deflocculated aggregate or shear-elongated dispersion of polymer molecules, i. e. beyond the point of coincidence of the lines obeys the same equation.

3. There is, however, a gradual transformation within the capillary owing to unequal distribution of stresses whereby the rigidity F_0 (flocculation of particles or coiling of molecules) gradually gives way as shear at the wall increases and by which more and more of the applied stress becomes available for Newtonian or linear flow:

$$(S - F_2) \rightarrow (S - F_2 \cdot \exp(-T \cdot v) \rightarrow S$$

i. e. the proportion of the stress S measured along the asymptote from its intercept and available for viscous shear increases as v is increased. Since the exponential term in eq. 7 varies from a value of K/T^2 to zero as velocity gradient increases from zero to infinity, comparison with this and eqns. [1 *A*] and [9] further shows the identities:

$$K/T^2 = (F_0 - F_1) = F_2$$

The Rheological Constants

The constants obtained by the foregoing treatment of the rheological data are:

μ The residual viscosity dS/dv or the slope of the asymptote to the curve.

F_0 the value of the intercept to the asymptote on the stress axis.

F_1 a value of stress derived by extrapolation of the curve. It is not experimentally determinable, as various instrumental factors arising from wall contact effects outside rheological consideration cause physical breakdown of the layer near the wall.

T is the time interval taken for two adjacent linkages to form when not under an external velocity gradient. This constant is more conveniently considered as its reciprocal, $1/T$, the rate of flocculation.

F_2 a stress, identical with K/T^2.

Deflocculation is complete and the residual viscosity dS/dv reaches its constant minimum value when the curve and its asymptote coincide. At this point:

$$F_2 \cdot \exp(-T \cdot v) = 0 \qquad [11]$$

The characteristics of the rheological curve can then be determined as follows:

From the plot: (applied pressure)/(efflux velocity Q in c. c./sec.), the derived curve: (stress)/(velocity gradient) can be plotted as:

$$(P \cdot R/2 \cdot L)/(S(dQ/dS) + 3Q)/\pi \cdot R^3 \qquad [12]$$

A graphical solution to the velocity gradient term is given in two of the author's previous papers (de Waele and Dinnis, ibid., p. 428, and "The Measurement of Plasticity", The Science of Petroleum p. 1110 (Oxford).

Given μ and F_0 from an inspection of the graph, T is the slope of the line obtained by plotting:

$$\ln(\Delta S) \text{ against } v \qquad [12a]$$

where the values of ΔS are the vertical differences in the S ordinates between curve and asymptote, since: $d \cdot \ln [F_2 \cdot \exp(-T \cdot v)] = -T$. The intercept on the $\ln \cdot S$ axis when $v = 0$ then corresponds to $\ln \cdot F_2$. At the value $v = 0$, the line cuts the ln axis at the value F_2, the intercept on the v axis corresponding to the value $S = 1$ unit of stress.

Since, however, true coincidence only occurs at infinite velocity gradient, the difference term ΔS can be taken to be where it becomes equal to (say) 1/10000th. of its initial value F_2,

$$F_2{}^v = F_2/10^4 \text{ or when } T \cdot v = 9 \cdot 2 \qquad [13]$$

from which it follows that:

$$V = 9 \cdot 2/T \qquad [14]$$

where V is the value of the "critical velocity gradient" or velocity gradient necessary to effect complete deflocculation to this close degree of coincidence.

Integration of the expression:

$$F_2 \cdot \exp(-T \cdot v)$$

between the limits of $v = 0$ and $v = V$ furnishes a measure of the integrated stresses needed to deflocculate the system and reach its minimum residual viscosity and is thus related to a work term. Such value serves as a measure of the degree of deflocculation of a given system when comparing dispersions of the same general type or of evaluating the dispersive powers of different media. Then:

$$F_2/T - F_2/[T \cdot \exp(-9 \cdot 2)] \qquad [15]$$

is the value of the integrated area sought. (The right-hand term of the expression can be neglected as having a very small value in relation to the other term).

The area of the rheological curve bounded by the upper limit of V, furnishes a measure of the total work, both viscous and deflocculative, required to bring the material to a condition where it displays the properties of a fluid.

As an application to printing practice, this area would measure the energy required for the ink to obey the capillary laws and hence freely penetrate into paper. This area is:

$$(F_0 + V/2 \cdot \mu) \cdot V - F_2/T$$

and corresponds to the area comprised by the asymptote between the limits of its stress intercept and V, less the area denoted by eq. (15).

The rheological curve thus characterises the progress of physical changes in the shape or disposition of the dispersate units with increasing shear rate. The mechanism is therefore in the nature of a shear-thixotropy as distinct from the time-thixotropy forming the subject of many studies, although it derives from similar interfacial forces.

Whilst solid-in-liquid dispersions of *fine* powders cannot in practice be made up to concentrations even approaching that of cubical packing, an effect generally attributed to lyosorption, stable emulsions of volume concentrations very close to that of dodecahedral packing are obtainable. Such materials furnish rheological curves conforming to the equations cited for normal thixotropic bodies, but fail to exhibit losses in rigidity under shear or increases in rigidity on subsequent rest. Further, they show the anomaly of invariant electrical conductivity under these two conditions, the conductivities of normal thixotropic dispersions inversely following their state of dynamic deflocculation (de Waele and Lewis, British Soc. Rheology Bull., No.31, 10, 1951).

Since spatial rearrangement of the inner phase cannot be the cause of the curvature

of the rheological plot, this must be attributed to elastic deformation of the polyhedral units to ellipsoids under the stress gradient in the capillary, and the time- or rate derivative to elastic deformations, the relaxation of which is opposed by the retarding effect of an interfacial film.

Practical Considerations

The Bingham intercept or "yield value" has in the past been generally accepted as a measure of rigidity when dealing with plastic materials, although there seems to be no comment in the literature as to the significance of an intercept deriving from apparently fluid sols. This interpretation can, however be considered only as an empirical expedient, since the combination of a true rigidity and an intra-operative field of force in such a dispersion as that of a powder in cellulose ester sol would lead to the acceptance of too high a value for the rigidity of the material.

Furthermore, the existence of F_1 as a stress parameter to be deducted from the higher intercept F_0 in order to obtain a true measure of the degree of dispersion F_2, makes it obvious that the former term alone must not be regarded as having truly a quantitative significance.

Although F_1 corresponds to an apparent threshold of rigidity, it will be seen from Table I to show considerably higher values than the rigidity determined by the parallel-plate measurement. However, it must again be emphasised that the intercept F_1 is not an experimentally realisable parameter, but merely indicates a point predicted from continuance of the regime obeyed at higher stresses. From some point above and near F_1 the flow mechanism is mixed, as has been shown, whilst the evidence from the parallel-plate flow diagram (Fig. 4) indicates a homogeneous flow within the range of the determination. Thus it is suggested that were it not for disturbing effects at the wall of the capillary, a linear S/v relationship should make its appearance at some point in the neighbourhood of F_1 and continue until at v_0 the line would make an intercept with the stress axis identical with the threshold rigidity of the parallel-plate instrument.

Although in the course of several years' work we have accumulated considerable data from rheological lines deriving from both plastic and non-Newtonian materials, we are not yet in a position to discuss the significance of certain of the constants which the subject of this communication covers.

Table 1

Comparison of Bingham intercept yield values (F_0) with threshold rigidities determined by parallel-plate plastometer

Material	Bingham yield value intercept (Dynes/cm².)	Threshold rigidity (P.P.P.) (Dynes/cm².)	Ratio column 2 to column 3
Printing ink A	23,530	10,080	2,35
Printing ink B	11,450	100	114,5
Printing ink C	10,080	nil	–
Printing ink D	7,100	45	158
Petroleum jelly			
(freshly sheared)	423	16	26,4
(1 month after)	1,168	58	20,1
W/O emulsion A	4,180	334	12,5
W/O emulsion B	1,750	80	21,9
W/O emulsion C	4,520	325	13,9
W/O emulsion D	1,468	28	52,3
W/O emulsion No. 160	2,070	105	19,7

Aus dem Laboratorium der Norddeutsche Seekabelwerke A. G., Nordenham

Über innere Spannungen in Polyäthylen-Isolationshüllen von Seekabeln

I. Mitteilung

Von W. Kortsch

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 8. September 1953)

1. Einleitung

Es schien so, als ob dem relativ jungen, im Jahre 1938 erstmalig von der ICI, England, fabrikatorisch hergestellten Kunststoff Polyäthylen keine besonderen Schwierigkeiten hinsichtlich Verarbeitung und Anwendungstechnik im Wege stehen würden.

Der Stoff gestattet als Thermoplast mit einem Schmelzintervall von etwa 110 bis 120° C eine gute Verarbeitung; seine hervorragenden elektrischen Werte, seine weitgehende Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Einflüssen und seine guten mechanischen Eigenschaften ließen ihn auch schnell in der Kabelindustrie, so auch

auf dem Seekabelgebiet, Verwendung finden.

Erst nach dem Kriege tauchten anwendungstechnisch Schwierigkeiten auf, die eine gewisse Vorsicht geboten.

Diese unerwarteten negativen Eigenschaften von Polyäthylen, die inzwischen eingehend vor allem in der amerikanischen und englischen Literatur (1—6) beschrieben worden sind, wurden dort als "environmental cracking", in Deutschland als „Spannungskorrosion von Polyäthylen" zu einem Begriff für den Fachmann.

Es handelt sich um folgende Eigenschaft: Polyäthylen hat normalerweise — je nach dem Molekulargewicht und dem Grad der Kristallinität — eine Dehnung von 400... 700 %, sofern die Zug-Dehnungs-Beanspruchung uniaxial verläuft. Erfolgt dagegen die Zug-Dehnungs-Beanspruchung bi- oder polyaxial, so wird der Dehnungswert bis zum Bruch insbesondere bei Anwesenheit von bestimmten Substanzen wesentlich herabgesetzt.

Hopkins, Baker und Howard (2) geben an, daß bereits ohne Wechselwirkung mit anderen Stoffen der Bruch unterhalb von 20 % erfolge, sofern das Verhältnis der biaxialen Dehnungskräfte 1:1 betrage. Robertson (6) weist darauf hin, daß Polyäthylen bei Gegenwart von „Lösungsmitteln" nicht über 7...8 % gedehnt werden dürfe, da Bruch auftreten könne.

Nicht nur die Art des korrodierenden Mediums und die Größe der bi- bzw. polyaxialen Beanspruchung von Polyäthylen spielen neben der Einwirkungszeit und -temperatur eine wesentliche Rolle, sondern entscheidend ist das mittlere Polyäthylenmolekulargewicht. Die „Korrosion" tritt nämlich nur bei Molekulargewichten bis etwa 25000 ein.

Da man auch heute noch nicht — infolge der Schwierigkeit der Molekulargewichtsbestimmung von Polyäthylen — bei derartigen Angaben in ein und derselben Sprache spricht, sei zur Orientierung vermerkt, daß als Richtschnur aller diesbezüglichen Angaben für die hier gemachten Aussagen folgende Daten der ICI gelten:

Polyäthylen-Type der ICI (Alkathene)	Mittleres Molekulargewicht
A 200	14000
A 70	16000
A 20	17000
A 7	18000
A 2	20000

Auch das Verhältnis zwischen kristallinen und amorphen Bestandteilen geht in den Grad der Spannungskorrosion mit ein. So weist Richards (5) darauf hin, daß bei konstantem mittleren Molekulargewicht ein Polyäthylen mit höherem Grad der Kristallinität in größerem Maße zur Spannungskorrosion neige als ein solches mit niedrigerem Kristallinitätsgrad.

De Coste, Malm und Wallder (3) geben erstmalig eine Aufstellung sowohl von solchen Substanzen, die an Polyäthylen eine Rißbildung unter den angeführten Bedingungen hervorrufen, als auch eine Aufstellung von solchen, die sich passiv verhalten. Folgende Tabelle gibt diese Aufstellung wieder:

Aktive Substanzen

Aliphatische und aromatische flüssige Kohlenwasserstoffe	sulfatierte und sulfonierte Alkohole
Alkohole	Alkanolamine
organische Säuren	Poly-Glykol-Äther
Weichmacher auf der Ester-Basis	Kalium- und Natriumhydroxyd
pflanzliche, tierische und Mineralöle	depolymerisierter Kautschuk
	Polybutene
Metallseifen	Silicon-Öle

Passive Substanzen

Wasser	bestimmte Asphalte
mehrwertige Alkohole	Paraffin-Wachs
Zucker	Bentonite
bestimmte Saponine	saure und neutrale anorganische Salze
hydrolisiertes Protein	
Kolophonium	

Diese Aufstellung bezieht sich auf ein Polyäthylen mit einer Plastizität nach Williams von 55 Grad. Das entspricht einem Molekulargewicht von etwa 22000.

Da der Effekt der Spannungskorrosion vor allem vom mittleren Molekulargewicht abhängt, erhöht sich bei niedrigeren Molekulargewichten als 22000 die Aufstellung der aktiven Substanzen noch bedeutend. Sie ist für die Kabelindustrie insofern wichtig, als während der Kabelherstellung eine Polyäthylen-Isolation mit einigen derartigen Chemikalien in Berührung kommen kann.

Die Erscheinung der Spannungskorrosion tritt übrigens nicht nur an Polyäthylen auf, sondern in gewissem Umfang auch an anderen Kunststoffen, wie Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Hartpolyvinylchlorid, und sogar an Metallen.

Der Mechanismus der Spannungskorrosion an Polyäthylen ist bis heute nicht ein-

deutig geklärt. Richards (5) weist jedoch darauf hin, daß die Substanz am stärksten spannungskorrodierend wirke, die die Lösungsviskosität von Polyäthylen, d. h. die Nebenvalenzkräfte von Molekül zu Molekül am meisten erniedrige. Hierbei handelt es sich um polare organische Lösungsmittel. So liegt der Schluß nahe, daß es sich bei der Spannungskorrosion um ein Aufheben der Nebenvalenzkräfte, eine Schwächung des Zusammenhalts des Gefüges handelt.

Andererseits liegt der Gedanke nahe, daß die Endgruppen des Polyäthylenmoleküls für die Spannungskorrosion verantwortlich sind, da sie infolge ihrer Doppelbindung und des eingebauten Sauerstoffes andere physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen müssen als die übrigen Glieder der Kette.

Für die Beurteilung der einzelnen Polyäthylen-Sorten ist es wichtig, ein reproduzierbares Maß für die Spannungskorrosion zu haben. Das ist nur dann möglich, wenn man 1. gewisse Untersuchungsbedingungen streng einhält und zum anderen eine Vielzahl von Proben prüft. De Coste, Malm und Wallder (3) geben eine Untersuchungsmethode für die Feststellung des Grades der Spannungskorrosion an. Sie versehen Polyäthylen-Proben von 1,5 × 0,5 × 0,120 in. mit einem Längsschnitt in der Mitte der Probe von einer Länge von 0,75 in. und einer Tiefe von 0,020 — 0,025 in. Diese Proben werden gebogen und dann in ein Glasrohr mit einer lichten Weite von 18 mm so eingeschoben, daß der Schnitt an der äußeren Biegung liegt. Die Gläser werden mit den Flüssigkeiten gefüllt, deren Angriffsmöglichkeit auf Polyäthylen überprüft werden soll. Es läßt sich dabei feststellen, daß beispielsweise Aceton, das ein relativ großes Dipolmoment hat, schon nach wenigen Sekunden Polyäthylen mit einem Molekulargewicht von 17000 zum vollständigen Bruch bringt, während andere Substanzen dagegen nur zu einer Bildung von Rissen führen, die senkrecht zum Einschnitt verlaufen.

II. Spannungen in der Isolationsschicht von Kabeln

Das Problem der Spannungskorrosion ist also für den Kabelhersteller deshalb wichtig, weil die Polyäthylenisolation einer Ader mit aktiven, auf Polyäthylen ungünstig wirkenden Substanzen in Berührung kommen kann und die Zug-Dehnungs-Beanspruchung einer derartigen Ader zumeist bi- bzw. polyaxial erfolgt. Allein das Auftreten von Knicken, ferner die Bildung von „Locken" hat zur Folge, daß derartige Stellen nicht uni-, sondern biaxial beansprucht werden. Wird die Ader außerdem noch tordiert, dann hat man es bereits mit einer polyaxialen Spannung zu tun.

Unter dem Begriff „Ader" sei der mit einem Isolationsmaterial, in diesem Falle Polyäthylen, umgebene Stromleiter aus Kupfer zu verstehen.

Normalerweise treten schwere Beanspruchungen dieser Art an polyäthylen-isolierten Erd- oder Freilichtleitungen relativ selten auf. Bei Seekabeln liegen die Verhältnisse allerdings anders. Da sie oft in große Wassertiefen, die durchaus 6000 m betragen können, zu legen sind, mag es ohne weiteres verständlich sein, daß hierbei einmal eine gewisse Dehnung des gesamten Kabels und daher auch der Isolationsschicht, zum anderen aber auch eine Torsion eintritt. Diese kann dazu führen, daß das Kabel am Meeresgrund bei Entspannung „Locken" bildet. Die Möglichkeit für eine bi- bzw. polyaxiale Beanspruchung der Isolationsschicht ist bei Seekabeln daher gegeben.

Außer diesen Spannungen, die durch äußere Einwirkung nach der Herstellung von Seekabeln feststellbar sind, hat man es mit solchen zu tun, die schon während der Verarbeitung im Polyäthylen auftreten. Diese bezeichnet man üblicherweise mit „inneren Spannungen". Sie sind durch die Kopfkonstruktion der Schneckenpresse, die Auszugsgeschwindigkeit der Adern aus der Schneckenpresse und durch die Abkühlung der Adern bedingt.

III. Meßmethodik der inneren Spannungen

Innere Spannungen im Polyäthylen sind dadurch zu erklären, daß die Fadenmoleküle hauptsächlich durch Dehnung oder Stauchung in bestimmten Vorzugsrichtungen im Mittel orientiert werden. Bei höherer Temperatur, bei der die Beweglichkeit der Moleküle größer ist, relaxiert der orientierte Zustand, ein Zwangszustand, in den desorientierten. Dieser Vorgang der Entspannung äußert sich in einer Schrumpfung. Man kann somit diese Schrumpfung als ein Maß für die inneren Spannungen in Adern benutzen. Doch sind die Ergebnisse streuend, da es schwierig ist, einen vollkommen spannungsfreien Körper herzustellen.

Eine wesentlich exaktere Erfassung der inneren Spannungen von Polyäthylen ist durch die optische Methode gegeben. Die Orientierung der Polyäthylenmoleküle führt zu einer Doppelbrechung: Das Poly-

äthylen wird, wie man es auch von anderen Hochpolymeren*) kennt, anisotrop.

Die Differenz der Brechungsindices Δn für parallel und senkrecht zur Orientierung schwingendes polarisiertes Licht ist leicht bestimmbar und ein Maß für die mittlere Ausrichtung bzw. für die innere Spannung. Letztere ist für amorphe Hochpolymere exakt proportional zu Δn**), für partiell kristalline wird der Zusammenhang kompliziert***).

Die nachfolgend angeführten Messungen von Δn als Maß für die inneren Spannungen in Seekabel-Isolationshüllen wurden mit dem Polarisationsmikroskop CM mit zwischengeschaltetem Berek-Kompensator der Firma Leitz, Wetzlar, an Mikrotomschnitten durchgeführt, die den Querschnitt der Isolationsschicht darstellen. Mittels dieser Einrichtung und unter Verwendung eines Glimmer- oder Gipsplättchens war es auch möglich, die Richtung des größeren (n_y) bzw. kleineren Brechungsindexes (n_x) zu bestimmen.

Die Wahl der Meßstellen wird durch Abb. 1 deutlich, in der der Querschnitt einer Seekabelader wiedergegeben ist. Es wurde so vorgegangen, daß von der Peripherie des Querschnittes aus jeweils auf einem bestimmten Radius a bzw. b, c, d, e, f die Punkte 1 ... 6 gemessen wurden. Somit sind in jedem Präparat 36 Messungen durchgeführt worden. Das war notwendig, da die Spannungsverteilung innerhalb der Isolation sehr unterschiedlich ist. Es zeigte sich, daß jeweils nur die Zonen, in denen sämtliche Punkte 1 oder 2 usw. liegen, etwa gleiche Spannung besitzen.

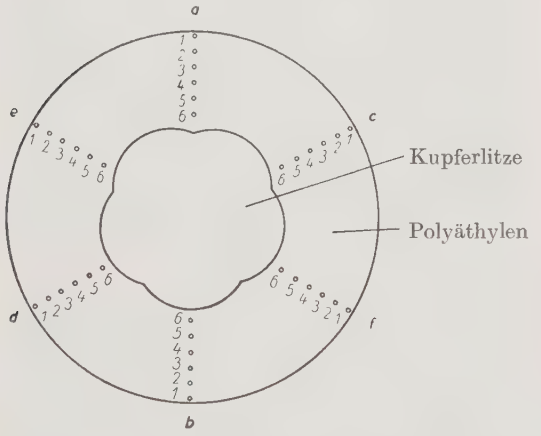


Abb. 1. Meßstellen zur Bestimmung innerer Spannungen in der Isolationshülle einer Seekabelader

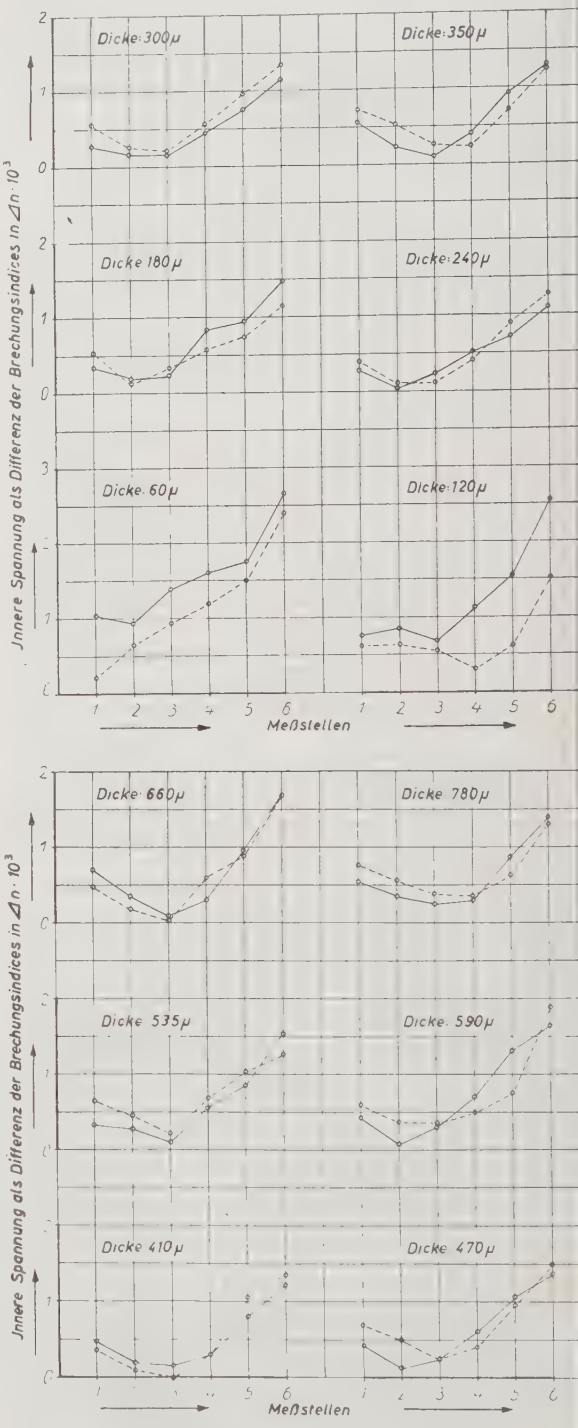


Abb. 2. Abhängigkeit der inneren Spannungen von Dicke und Beschaffenheit (poliert, unpoliert) der Präparate

*) Die Anwendung von Doppelbrechungsmessungen zur Klärung technisch interessierender Fragestellungen (Gleichmäßigkeit der Fabrikation, Sicherstellung der zeitlichen Stabilität des gereckten Zustandes von Polystyrol [Styroflex]) geschah wohl erstmals durch: F. H. Müller und E. Fischer, Europäischer Fernsprechdienst **1938**, Heft 45. S. a. F. H. Müller, Wiss. Veröff. Siemenswerke **19**, 110 (1940), Kolloid-Z. **95**, 138, 306 (1941). Inzwischen viele neuere Arbeiten insbesondere USA (J. Polymer Sc.).

) Diese Proportionalität von innerer Spannung und Doppelbrechung wurde experimentell, und in vorläufiger Weise theoretisch, erstmals gegeben bei F. H. Müller, Kolloid-Z. **95 (1941) und WVSW **19** (1940). Die strengere Theorie dann bei W. Kuhn und H. Grün, Kolloid-Z. **101**, 248 (1942) und J. J. Hermans, Kolloid-Z. **106**, 210 (1943).

***) Vgl. z. B. die neuere Arbeit: H. Janeschitz-Kriegl, Kolloid-Z. **124**, 1 (1951).

Die Schnitte wurden mittels eines Schlitten-Mikrotoms der Firma Sartorius, Göttingen, hergestellt. Auch bei feinstem Schleifen des Mikrotom-Messers ließ es sich nicht vermeiden, daß die Schnitte feine Riefen zeigten. Zur Beurteilung, inwieweit diese feinen Riefen einen Einfluß auf die Messungen haben, wurden Schnitte unterschiedlicher Dicke mit allerfeinstem Schmirgelleinen unter Anwendung eines möglichst geringen Druckes langsam poliert. Diese wurden mit unpolierten Präparaten von etwa gleicher Dicke wie die der polierten verglichen. Abb. 2 gibt diese Abhängigkeit der Messungen von der Beschaffenheit und der Dicke der einzelnen Präparate wieder.

Abb. 3 zeigt die Zusammenfassung dieser Messungen. Das Ergebnis zeigt, daß bis etwa 240 μ ein deutlicher Einfluß der Dicke und der Beschaffenheit der Proben feststellbar ist. Ab 240 μ aufwärts besteht ein Unterschied nur im Rahmen der Meßgenauigkeit. Die Größe der inneren Spannungen bleibt nahezu konstant. Gegen die für die eigentlichen Untersuchungen gewählte Dicke der Schnitte von etwa 300 μ läßt sich somit nichts einwenden.

IV. Einige Meßergebnisse

Nachfolgend seien einige auf diese Art gewonnene Meßergebnisse der inneren Spannungen an polyäthylenisolierten Seekabeladern angegeben, die eine Beurteilung der Genauigkeit der Meßmethodik zulassen.

Abb. 4 gibt die Spannungsverteilung in der Isolationsschicht von 3 in gleicher Weise hergestellten Adern wieder. Der Aderdurchmesser betrug 10,1 mm, der Kupferlitzendurchmesser 4,45 mm. Das Isolationsmaterial bestand aus einer Polyäthylenmischung der Bakelite Union Carbide Corp., USA. Die Basis dieses Polyäthylens war die Type DYNJ, dessen Molekulargewicht 23000 beträgt; ihm waren 5% Butylkautschuk zugemischt. Es sei vermerkt, daß die in den Abb. 2 und 3 wiedergegebenen Messungen ebenfalls an einem derartigen Polyäthylenmaterial durchgeführt wurden.

Auf der Abszisse der graphischen Darstellung sind die Mittelwerte aller jeweiligen Meßpunkte 1, 2 usw. bis 6, auf der

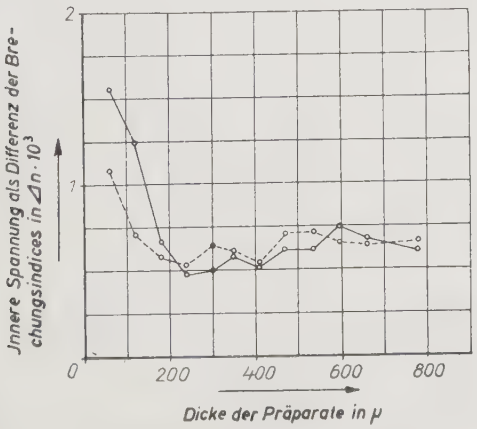


Abb. 3. Abhängigkeit der inneren Spannungen von Dicke und Beschaffenheit (poliert, unpoliert) der Präparate (Zusammenfassung)

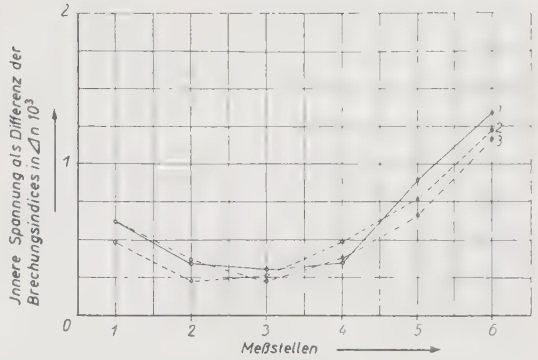


Abb. 4. Verlauf der inneren Spannungen in der Polyäthylen-Isolation von drei unter gleichen Bedingungen hergestellten Seekabeladern

Mittelwerte von Δn
1 ——— $0{,}64 \cdot 10^{-3}$
2 - - - - - - $0{,}57 \cdot 10^{-3}$
3 -.-.-.-.- $0{,}57 \cdot 10^{-3}$

Ordinate die Differenzen der Brechungsindices als ein Maß für die innere Spannung aufgezeichnet. Wie ersichtlich, zeigen die Meßpunkte 2 und 3 das Minimum der Spannungen des Isolationsquerschnittes. Die höchsten Spannungen liegen jeweils in den Punkten 6, das ist die Grenzstelle zwischen Isolation und Kupferlitze. Die Streuung der inneren Spannungen der einzelnen Adern zueinander ist relativ gering; ebenfalls die aus sämtlichen Punkten 1 ... 6 gebildeten Mittelwerte, die in Abb. 4 ebenfalls enthalten sind.

Einen weiteren Eindruck von der Meßgenauigkeit dieser Methode gibt Abb. 5. Zunächst einmal ist in ihr wiederum der Spannungsverlauf von Präparat 1 aus Abb. 4 zum Vergleich aufgezeichnet. Von derselben Ader, aus der dieses Präparat hergestellt wurde, wurden zwei Längen zu je 1 m in einem Wärmeschrank unter Drehen 4 Stunden bei 130° C belassen. Nach Abschalten des Wärmeschrankes wurde ein Aderstück (Präparat 4) entnommen und sofort bis auf —40° C in einem Alkohol-Kohlensäureschnee-Gemisch abgeschreckt. Das andere (Präparat 5) dagegen wurde dem Wärmeschrank erst entnommen, als dieser abgekühlt war. Diese verschiedenartige Behandlung wirkt sich im Spannungsverlauf der Isolationsquerschnitte dieser Adern recht unterschiedlich aus. Die abgeschreckte Ader (Präparat 4) zeigt eine erheblich höhere innere Spannung, die langsam abgekühlte dagegen einen ausgeglichenen und bedeutend niedrigeren Grad der inneren Spannung. Die Zunahme bzw. Abnahme

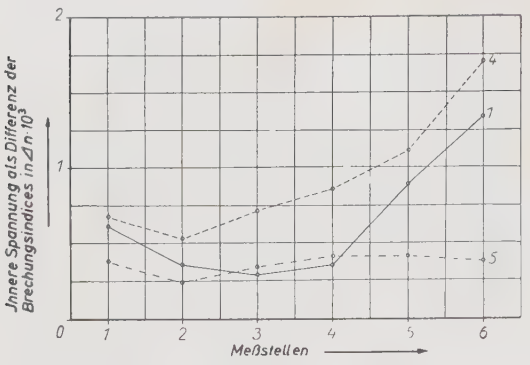


Abb. 5. Verlauf der inneren Spannungen in der Polyäthylen-Isolation von drei verschieden behandelten Aderstücken

Ader Nr.	Behandlung	Mittelwert von Δn
1 ———	unbehandelt	$0{,}64 \cdot 10^{-3}$
4 – – – –	4 Std. bei 130° C, anschließend auf — 40° C abgeschreckt	$0{,}93 \cdot 10^{-3}$
5 –·–·–	4 Std. bei 130° C, anschließend im Laufe von 1 Std. auf Zi.-T. abgekühlt	$0{,}36 \cdot 10^{-3}$

der inneren Spannung durch die unterschiedliche Behandlung beträgt etwa ± 50 Prozent des ursprünglichen Wertes.

Sehr interessant ist der Verlauf der Richtung des größeren der beiden Brechungsindices in der Schnittebene (Querschnitt der Isolationshülle). Er ist in Abb. 6 schematisch wiedergegeben.

So verläuft die Richtung von n_y von der Peripherie aus zunächst radial, wobei die Spannung allmählich nachläßt. Das

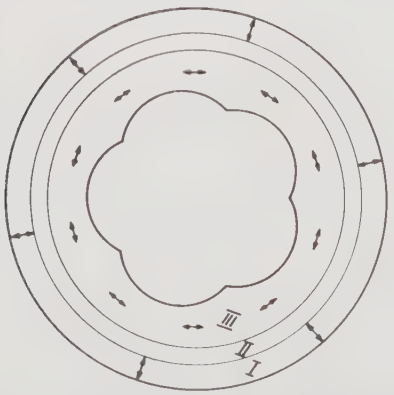


Abb. 6. Richtungsverlauf des größeren Brechungsindexes n_y im Querschnitt der Isolationsschicht einer Seekabelader

geschieht in der Zone I. In Zone II erreichen die inneren Spannungen ihren minimalen Wert (entsprechend den Meßpunkten 2 und 3 in Abb. 4), außerdem ändert sich, was wesentlich ist, in ihr die Richtung von n_y um 90°, so daß diese in Zone III tangential verlaufen. Es ist ein Zeichen dafür, daß in dem Querschnitt einer polyäthylenisolierten Ader mit einem Überzug zwei mittlere Spannungsrichtungen vorherrschen, die senkrecht zueinander verlaufen.

Dieser eigenartige Richtungsverlauf von n_y ist sicherlich durch die Art der Abkühlung der Ader nach Herstellung und die damit zusammenhängende Schrumpfung bedingt. So ist die Zone I (s. Abb. 6) der langsam abgekühlten Ader (Präparat 5, Abb. 5) bedeutend schmaler.

An Mikrotomschnitten parallel zur Aderlänge ist gut feststellbar, daß in ihnen der größere Brechungsindex nur in einer Richtung, nämlich in der Auszugsrichtung der Ader verläuft. Somit liegen in einer Isolationshülle von Adern mit Sicherheit drei verschiedene Brechungsindexrichtungen, sehr wahrscheinlich auch drei in ihrer Größe unterschiedliche Brechungsindices vor.

Eine eingehendere Darstellung dieser Verhältnisse erfolgt später. Die Untersuchungen zeigen deutlich, daß in einer Isolationshülle polyaxiale Spannungszustände herrschen.

Zusammenfassung

Es wird das Problem der Spannungskorrosion an Polyäthylen und seine Bedeutung für die Kabelindustrie umrissen.

Da es sich bei der Spannungskorrosion um Schäden handelt, die durch bi- bzw. polyaxiale Spannungen in Polyäthylen eintreten, interessieren die inneren Spannungen, die bei der Herstellung einer Seekabelader entstehen. Es wurde eine Meßmethodik geschildert, die zur quantitativen Erfassung von inneren Spannungen in Kabelisolationshüllen aus Polyäthylen eingesetzt worden ist. Diese Meßmethodik ergibt deutlich Unterschiede und ist außerdem reproduzierbar.

Es läßt sich der Richtungsverlauf der größeren Brechungsindices in dem Quer- und Längsschnitt einer Aderisolationshülle ermitteln.

Literatur

1) Carey, A.S.T.M. Bull. **1950**, Nr. 167, 56–60.
2) Hopkins, Baker, Howard, J. Appl. Phys. **21**, 206/213 (1950).
3) De Coste, Malm, Wallder, Ind. Engeng. Chemistry **43**, 117/121 (1951).
4) Wallder, in Elektr. Engeng. **71**, 59 (1952).
5) Richards, J. Appl. Chem. **1**, 370/376 (1951).
6) Robertson, in SPE-Journal **8**, 8/12 (1952).

Aus der Abteilung Chemische Industrie, Ingenieurwissenschaftliche Fakultät der Nationaluniversität Jokohama, Japan

Über die Naßoxydation von Kohlenstoff*)

Von Kenzi Tamaru

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 12. September 1953)

Kohlenstoff wird durch eine Lösung von Kaliumbichromat in Phosphorsäure zu Kohlendioxyd oxydiert. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist bei Zimmertemperatur sehr klein, wird aber durch mäßiges Erwärmen erhöht und hängt stark von der Beschaffenheit des Kohlenstoffes ab.

H. L. Riley und Mitarbeiter (1), die diese Reaktion durch Behandlung verschiedener Kohlenstoffarten untersucht haben, sind der Meinung, daß zwischen der Verbrennbarkeit und der Geschwindigkeit der Naßoxydation eine gegenläufige Beziehung besteht. Sie gingen dabei von der Annahme aus, daß die Reaktionsbereitschaft des Kohlenstoffes gegenüber dem Oxydationsmittel im wesentlichen davon abhängt, inwieweit dieses zu der inneren Oberfläche zwischen den Kristalliten bzw. dem Wasserstoff zwischen den Schichtebenen des Kohlenstoffes gelangen kann. Sie zeigten, daß die Oxydationsgeschwindigkeit mit wachsender Graphitbildung zunimmt.

Zusammen mit H. Akamatsu und H. Takahaschi (2) untersuchte der Verfasser diese Reaktion und fand, daß sich von allen Kohlenstofftypen die Ruße am schnellsten oxydieren ließen, während die Gruppe der A-Kohlen und Petrolkokse die niedrigste Reaktionsbereitschaft gegenüber dem Oxydationsmittel besaß, obwohl die Kristallite dieser Körper bekanntlich gerade sehr klein sind. Die Tatsache, daß Aktivkohlen der Naßoxydation einen großen Widerstand entgegensetzen, läßt darauf schließen, daß zwischen den Strukturen von A-Kohle und Ruß ein wichtiger Unterschied bestehen muß.

Dieser Befund wurde durch die verschiedenartige Anordnung der Kristallite erklärt. Wir nahmen dabei an, daß die Rußkristallite einzeln beweglich sind; dementsprechend werden sie im Verlaufe der Oxydation in Bruchstücke von der Größenordnung einzelner Mizellen zerfallen oder auch kolloid in Lösung gehen. Sie bieten folglich dem Agens eine große Angriffsfläche. Dagegen konnten wir bei Aktivkohle und Petrolkoks keine Anzeichen für eine kolloide Dispersion des Kohlenstoffes finden. Die geringe Reaktionsbereitschaft dieser Stoffe ist demnach dem Umstande zuzuschreiben, daß ihre Kristallitmizellen offenbar an einer Dispersion gehindert sind. Weiter wird angenommen, daß diese Hemmung auf eine Bindung der Mizellen untereinander durch zwischen ihnen herrschende Kräfte zurückzuführen ist. Letztere werden vermutlich von vereinzelten Kohlenstoffatomen ausgeübt oder von solchen, die bei dem Inkohlungsvorgang nicht vollständig in die aromatische Ringkondensation einbezogen wurden.

Diese Annahme, daß Ruß aus unabhängig sich bewegenden Mizellen besteht und A-Kohle aus unbeweglichen Mizellen, die durch Brückenbindungen miteinander verknüpft sind, wurde durch eine Röntgenuntersuchung gestützt, die in den verschiedenen Stadien der Naßoxydation vorgenommen wurde. Eines der Ergebnisse der Röntgenuntersuchung ist in Abb. 1 gezeigt. Es ist die Länge der Kristallite in Richtung der a-Achse gegen den Bruchteil des oxydierten Kohlenstoffes aufgetragen ist. Aus der Abb. ist zu ersehen, daß der a-Parameter, d. h. der durchschnittliche Durchmesser der Ebenen, sich bei Ruß erheblich ändert, bei Aktivkohle dagegen nicht. Im Gegensatz hierzu waren die Veränderungen im c-Parameter, d. h. der durchschnittlichen Höhe der Stapel von Ebenen, wäh-

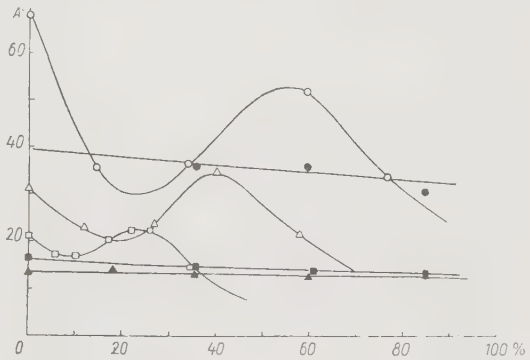


Abb. 1. Kristallitparameter (in Å) in Richtung der a-Achse in Abhängigkeit von der Menge des oxydierten Kohlenstoffes (in %).
⊙ Acetylenschwarz; △ Lampenschwarz C; □ Lampenschwarz A; ● Petrolkoks „Great Lake"; ■ Supranorit; ▲ Petrolkoks

*) Übersetzt durch Dr. W. Sachtler, Amsterdam.

rend des gesamten Oxydationsvorganges und für alle Kohlenstoffsorten geringfügig. Die Kurve des a-Parameters von Ruß in Abb. 1 besitzt ein Minimum und ein Maximum, dies scheint für Ruße, die sich in der Gasphase gebildet haben, charakteristisch zu sein. Die erheblichen Veränderungen in der Größe der Rußkristallite während der Naßoxydation scheinen unsere Erklärung zu bestätigen, daß Ruß bei der Oxydation in der Lösung in einzelne Kristallite bzw. Riesenmolekeln aufbricht.

Beispielsweise sinkt in Abb. 1 der a-Parameter für Azetylenruß von 68 auf 35 Å, während die ersten 20 % des Kohlenstoffes verschwinden. Eine derartig schnelle Abnahme des a-Parameters wäre nicht zu erwarten, wenn wir uns die Kristallite als kleine Scheibchen vorstellen, die gleichmäßig von außen nach innen aufgezehrt werden. Es ist eher logisch, aus dem Ergebnis zu folgern, daß die Scheibchen in kleinere Gebilde aufgespalten werden. Die Kristallitmizellen werden in ihren Netzebenen ebenso gut instabile wie stabile Bindungen besitzen. Folglich ist die Annahme plausibel, daß die Reaktion vorzugsweise bei den schwachen Bindungen einsetzt und die Mizellen in kleinere aufgespalten werden. Um dann den nächsten Schritt, der vom Minimum wieder zum Maximum führt, zu verstehen, muß man berücksichtigen, daß die Reaktion irreversibel verläuft, also ein Wachsen der Kristallite unbegreiflich wäre. Aber man muß weiterhin bedenken, daß die mittels Röntgenbeugung gefundenen Parameter nur die Durchschnittswerte für die Größe der Kristallite darstellen, die darüber hinaus auch noch auf den geordneten Teil der Mizellen beschränkt sind, ohne den ungeordneten Teil zu erfassen. Die scheinbare Zunahme des a-Parameters kann darauf zurückgeführt werden, daß vorzugsweise die ganz kleinen Kristallite verbraucht werden und die stabilen größeren Mizellen zurückbleiben, wodurch der Durchschnittswert des Parameters wachsen muß. Diese bevorzugte Aufzehrung der kleineren Kristallite ermöglicht es, auch die Schwankungsbreite des a-Parameters abzuschätzen. Im Gipfelpunkt der Kurve bleiben dann Kristallite von verhältnismäßig gleichförmiger Reaktivität zurück, die dann im Verlauf der fortschreitenden Reaktion gleichmäßig verbraucht werden.

Mithin läßt sich das Verhalten des Rußes unter der Annahme beweglicher Mizellen verstehen, die sich in der Lösung verteilen und danach einzeln von dem Oxydationsmittel angegriffen werden. Demgegenüber blieb der a-Parameter von Petrolkoks und A-Kohle fast unverändert, selbst wenn etwa 80 % durch die Reaktion verbraucht waren. Wenn die Mizellen miteinander zu einem Konglomerat verwachsen sind, aus dem sie sich nicht mehr entfernen können und in das die Oxydationslösung nur schwer eindringen kann, so bleibt das Gefüge der inneren Mizellen unverändert, bis die äußeren Mizellen beseitigt sind. Infolgedessen wird der Parameter während der gesamten Oxydation konstant bleiben.

Man sieht also, daß die Mizellen bzw. Riesenteilchen von Ruß unmittelbar und nacheinander oxydiert werden, wie die erheblichen Veränderungen der Röntgenbeugungsbilder ausweisen. Man darf danach einigen Aufschluß über den inneren Aufbau der Rußmolekeln erwarten, wenn man sie einer Naßoxydation unterwirft.

Die Oxydationslösung wurde durch Auflösung von 20 g Kaliumbichromat in 100 cm³ Phosphorsäure von der Dichte 1,75 bereitet. Diese Lösung ist bei Zimmertemperatur etwa gesättigt. Die Experimente wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, dabei waren Apparat und Arbeitsweise die gleichen, wie an anderer Stelle beschrieben (2). Folgende Kohlenstoffarten wurden untersucht:

1. Verschiedene Rußsorten, darunter mehrere Arten von handelsüblichem Lampenschwarz,
2. Verschiedene A-Kohlen und Petrolkokse,
3. Graphit, u. a. Achesongraphit und einige natürliche Graphitsorten.

Ein Teil der Ergebnisse ist in Abb. 2 dargestellt. Es ist für Lampenschwarz, Micro-

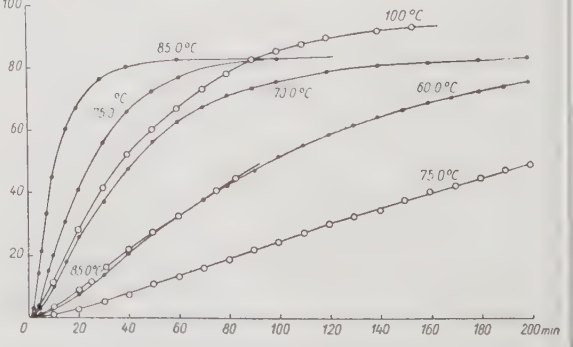


Abb. 2. Oxydierte Kohlenstoffmenge in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen. -●- Micronex 2; -⊙- Achesongraphit

nex 2 und Achesongraphit der oxydierte Bruchteil des Kohlenstoffes, der aus dem entwickelten Kohlendioxyd berechnet wurde, bei verschiedenen Temperaturen gegen die Zeit aufgetragen. Im Lampenschwarz wurde nicht der gesamte Kohlenstoff zu Kohlendioxyd umgesetzt, sondern etwa 10 % blieben in der Lösung zurück. Da organische Verbindungen wie Palmitinsäure von der Lösung nicht oxydiert wurden, darf man wohl mit Sicherheit annehmen, daß der Anteil der gesättigten Kohlenstoffketten im Lampenruß, falls diese überhaupt enthalten sind, bestimmt unterhalb 10 % liegt.

Aus Abb. 2 läßt sich für jedes Stadium der Oxydation die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, die dann in Abb. 3 gegen den Prozentsatz des verbrauchten Kohlenstoffes aufgetragen ist. Im Falle des Achesongraphits ergab sich exakt eine Reaktion I. Ordnung, doch gewöhnlicher amorpher Kohlenstoff wich von dieser Reaktionsordnung etwas ab. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten in jedem Stadium der Reaktion gegen die reziproke Temperatur aufgetragen werden, so gehorchen sie, wie Abb. 4 zeigt, der Arrheniusgleichung. Hieraus läßt sich die Aktivierungsenergie für jede Stufe bestimmen; die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, waren die Aktivierungsenergien für jede Stufe tatsächlich in vielen Fällen über den ganzen Verlauf der Oxydation etwa konstant, obschon eine leicht fallende Tendenz zu bemerken war, nachdem der größere Teil des Kohlenstoffes oxydiert war.

Die Aktivierungsenergien für verschiedene Kohlenstoffsorten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Sie können praktisch nach

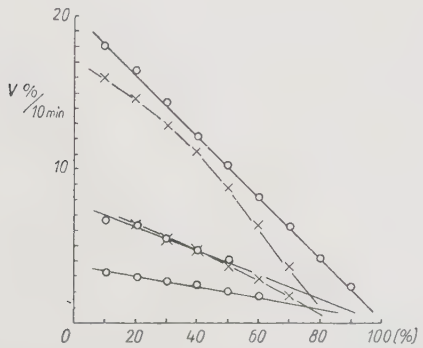


Abb. 3. Augenblickliche Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von dem jeweiligen Prozentsatz des oxydierten Kohlenstoffes. -⊙- Achesongraphit; -×- Micronex 2

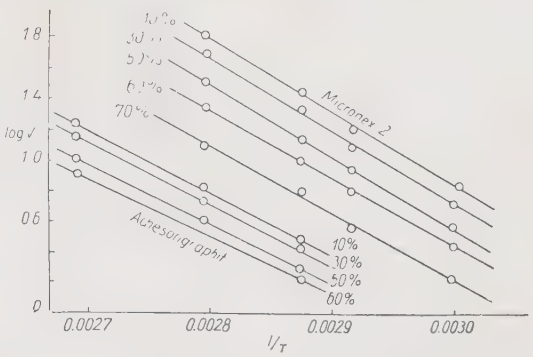


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (%/10 min) in den verschiedenen Stadien der Oxydation

Tabelle 1.

Aktivierungsenergien in den einzelnen Oxydationsstufen (kcal/Mol)

Oxydierte Menge	Achesongraphit	Acetylenruß	Micronex 2	Lampenschwarz
10%	18,0	24,0	21,0	21,0
30	17,8	24,0	21,0	21,8
50	17,8	24,0	21,0	20,3
60	17,0	24,0	19,7	18,3
70			19,7	

Tabelle 2.

Aktivierungsenergien verschiedener Kohlenstoffarten (kcal/Mol).

Lampenschwarz A	20—22
Lampenschwarz B	20—21
Lampenschwarz C	19—21
Lampenschwarz D	20—21
Lampenschwarz E	19—20
Micronex 2	20—21
Acetylenruß A	24
Acetylenruß B	25
Achesongraphit	16,9—18,5
Graphit A	18,3
Graphit B	17,3
Holzkohle	24,2
Petrolkokse	25,8

dem Kohlenstofftyp klassifiziert werden. So hat Graphit durchweg 17—18 kcal/Mol, Azetylenruß 24—25 kcal/Mol, Lampenschwarz 20—21 kcal/Mol und Aktivkohle etwa 25 kcal/Mol.

Die Tatsache, daß sich eine Kohlenstoffsorte durch ihre Aktivierungsenergie kennzeichnen läßt, ist interessant im Hinblick darauf, daß sich die Kohlenstoffarten auch durch die elektrische Leitfähigkeit in der gleichen Weise klassifizieren lassen. Nach H. Akamatsu und H. Inokutschi (3) beträgt der auf unendlichen Druck extrapolierte elektrische Widerstand für alle Sorten Lampenschwarz 0,2—0,8 Ω. cm, für Aktivkohlen und Petrolkokse 10^3, für Azetylenruße 0,07—0,09 und für Graphite

0,02—0,03 $\Omega \cdot$ cm. Die bemerkenswerte Übereinstimmung in der Klassifizierbarkeit scheint auf die verschiedene Struktur dieser Kohlenstoffarten hinzudeuten.

Da sich, wie erwähnt, Ruße in molekularer Größenordnung in der Lösung verteilen, läßt die beobachtete ungefähre Konstanz der Aktivierungsenergie während des Oxydationsvorganges darauf schließen, daß diese Ruße — mindestens zum größten Teil — gegenüber dem Oxydationsmittel strukturell homogen sind und auch die Molekeln keine Bezirke verschiedener Aktivität besitzen. Jedoch könnte die leicht fallende Tendenz der Aktivierungsenergien gegen Ende der Reaktion so aufgefaßt werden, als ob der Graphitanteil erst oxydiert wird, nachdem der darum liegende amorphe Teil verbraucht ist.

In Tab. 3 werden die Geschwindigkeiten der Naßoxydation von verschiedenen Sorten Lampenschwarz bei 75 °C mit anderen Eigenschaften dieser Ruße verglichen. Wie oben erwähnt, wird angenommen, daß Lampenschwarz nach Aufspaltung in molekulare Bruchstücke oxydiert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Reaktionsbereitschaft der Molekeln muß daher irgendwie mit solchen Eigenschaften wie Kristallitgröße usw. zusammenhängen. In der Tabelle wird etwa folgende Tendenz sichtbar: je kleiner die Kristallite, desto höher die Reaktionsgeschwindigkeit und umso größer das Sorptionsvermögen.

Wenn die Phosphorsäure in der Lösung mit Wasser verdünnt wurde, ohne daß die Konzentration des Kaliumbichromats dabei verändert wurde, so nahm die Reaktionsgeschwindigkeit ab, wie aus Abb. 5 ersichtlich, wo die Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Verdünnungsgrad aufgetragen ist. Bei Berücksichtigung sämtlicher untersuchter Fälle läßt sich für die Verdünnung der Phosphorsäure folgende allgemeine Gleichung angeben:

$$v = Ce^{-AB},$$

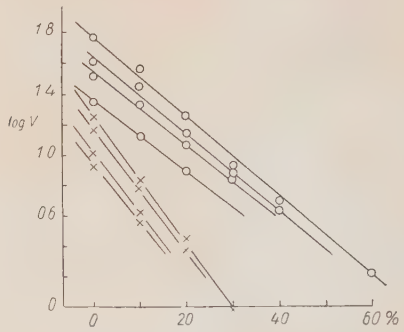


Abb. 5. Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Verdünnungsgrad (Volumenprozente des zum Lösungsmittel zugefügten Wassers). -×- Achesongraphit bei 98,0° C; -⊙- Micronex 2 bei 85,0° C

wobei v die Reaktionsgeschwindigkeit und B die Volumenprozente des zugegebenen Wassers im Lösungsmittel bedeuten; C und A sind Konstanten.

Bemerkenswerterweise war die durch die Verdünnung bewirkte Verlangsamung für die verschiedenen Kohlenstoffarten recht unterschiedlich. Mit anderen Worten: der Wert von A in der Gleichung hängt deutlich von der Sorte ab, wie aus Tabelle 4 hervorgeht. Es liegt nahe, daß einige Eigenschaften sich durch diese Größe ausdrücken lassen.

Tabelle 4.

	A
Lampenschwarz A	0,042
Lampenschwarz B	0,046
Lampenschwarz C	0,037
Lampenschwarz D	0,046
Micronex 2	0,066
Acetylenruß A	0,061
Holzkohle	0,056
Petrolkokse	0,054
Achesongraphit	0,092

Der Verfasser drückt den Herren Professoren J. Sameschima, H. Akamatsu und K. Kinoschita für ihre wertvollen Vorschläge und Hinweise seinen aufrichtigen Dank aus.

Tabelle 3

Sorptionsvermögen

	Reaktionsgeschw. (%/10 min)	CO_2 (cm³/g)	NH_3 (cm³/g)	Methylenblau (g/g)	J_2 (g/g)	a- und c-Parameter der Kristallite (Å) (002)	(100)
Micronex 2	25,2	35,1	53,3	0,0858	0,129	11	19
Lampenschwarz E...	24,1	15,2	40,0	0,0617	0,199	12	17
Lampenschwarz B...	19,1	13,5	34,1	0,0486	0,121	13	18
Lampenschwarz A...	16,4	12,5	31,5	0,0649	0,163	11	28
Äcetylenruß	9,7	6,9	4,6	0,0555	0,103	25	39
Achesongraphit	2,9	—	—	—	—		

Zusammenfassung

Die Naßoxydation von Kohlenstoff wurde kinetisch behandelt. Die Aktivierungsenergie für die Reaktion war für alle Stadien der Oxydation etwa konstant. Wenn dabei berücksichtigt wird, daß Ruß sich bei der Oxydation in Bruchstücke von molekularer Größenordnung in dem Lösungsmittel verteilt, so deutet dies auf eine hinsichtlich der Naßoxydation etwa homogene innere Struktur der Rußmolekeln.

Die Aktivierungsenergien wurden nach Kohlenstofftypen klassifiziert. Dabei war die Zuordnungsmöglichkeit die gleiche wie bei dem elektrischen Widerstand, der Reaktionsgeschwindigkeit und den Daten der Röntgenuntersuchung in vorausgehenden Veröffentliehungen. Dies läßt auf die Möglichkeit einer gleichartigen Einteilung des Kohlenstoffes in Bezug auf seine Struktur schließen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von Lampenschwarz bei 75° C wurde mit anderen Eigenschaften verglichen; und es ließ sich angenähert zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Größe der Kristallite ansteigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde untersucht, wenn das Lösungsmittel mit Wasser verdünnt wurde; und es wurde gezeigt, daß die hierdurch bedingte Verzögerung stark von der Beschaffenheit des Kohlenstoffes abhing.

Literatur

1) Riley, H. L., J. Soc. chem. Ind. 569 (1948); Trans. Faraday Soc. **34**, 1011 (1938); H. E. Blayden und H. L. Riley, ebenda **54**, 159T (1935); A. E. Balfour, H. E. Blayden und H. L. Riley, ebenda **57**, 1 (1938); A. E. Balfour und H. L. Riley, J. Chem. Soc. 1723 (1935).

2) Akamatsu und Takahaschi, Bull. Chem. Soc. Japan, **70**, 185 (1949).

3) Akamatsu und Inokutschi, J. Chem. Soc. Japan, **70**, 185 (1949).

4) Modern Aspects of Colloid Science, Vol. 1, p. 249 (Tokio 1948).

Aus dem Laboratorio de Virus, Instituto Butantan and Secção de Microscopia Eletrônica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazilien

Electron Microscope Studies on the Aging of Amorphous Colloidal Aluminium Hydroxide*)

Von P. Souza Santos, A. Vallejo-Freire and H. L. Souza Santos

With 12 figures

(Eingegangen am 31. August 1953)

Introduction

The adsorptive properties of aluminium hydroxide and of aluminium oxide hydrate gels have been known for a long time. Of special interest as regards the adsorption of enzymes, toxins and viruses is that called *C*, prepared by Willstaetter et al (24), who identified the following three types of gels: C-alpha, of formula Al $(OH)_2$, true aluminium hydroxide, amorphous to X-rays and electrons, easily soluble in 0.1 % hydrochloric acid solution; C-beta, of formula gamma-$Al_2O_3 \cdot H_2O$, of Böhmite structure and moderately soluble in 0.1 % hydrochloric acid solution; C-gamma, of formula alpha (or gamma)-$Al_2O_3 \cdot 3\ H_2O$, of Bayerite (or Hydrargillite) structure, slightly soluble in 0,1 % hydrochloric acid solution (12, 13, 24). C-alpha gel changes into C-beta gel at p_H's above 7,4, the rate of transformation increasing with the initial p_H of the gel (13). The end point of the aging process of C'-alpha is C-gamma.

This aging process has been studied by X-ray diffraction by Fricke and Meyring (7), Kraut et al (12, 13), Weiserand Milligan (21). The morphological changes have been observed with the optical microscope by Kohlschütter et al. (10) Sawamura recently published electron micrographs of C-alpha and C-beta gels (16). The papers of Schoon and Klette (17), Weitbrecht and Fricke (23), Frary (5), Feitknecht and Studer (3), Nahin and Huffman (15), Turkevich and Hillier (19), Milligan and Weiser (14), and of Eberspaecher (2) deal with electron microscopy of aluminium oxide hydrates prepared by methods other than those of Willstaetter et al (24).

This paper describes a systematic study of the aging of aluminium hydroxide C-alpha gels from different initial p_H's and a comparative study of the morphology of C-alpha and C-beta gels prepared by different techniques.

Material and Methods

Preparation of C-alpha gels. — C-alpha gels were prepared by the following methods:

(a) precipitation of ammonium alum, in the presence of ammonium sulphate, by a small excess of ammonium hydroxide (24);

(b) precipitation of aluminium sulphate stoichiometrically by ammonium hydroxide (13);

(c) hydrolysis of aluminium ethylate (18).

Previous to electron microscope examination, all preparations were maintained at a p_H below 7.4 to avoid transformation into C-beta (13).

Aging of C-alpha gels. — As the C-alpha gel most commonly used for adsorption is that prepared from ammonium alum, we concerned ourselves only with the aging of gels prepared by this method (24). Five preparations were left aging at room temperature, each of different initial p_H, and examined after various intervals of time. In order to observe the slow transformation, the aging at p_H slightly above 7.4 was studied in

*) This work has been supported by grants from the Conselho Nacional de Pesquisas.

more detail, since this point is of interest for the preparation of vaccines. The five samples were prepared at different times in order to check the reproducibility of the morphology observed.

Sample one: initial p_H 7.42; examined every three days for eighteen days. The first electron microscope examination was made seven and a half hours after preparation (mixing of reagents).

Sample two: initial p_H 7.47; examined every five days for two months; first examination nine hours after preparation.

In these samples six to eight times the amount of reagents indicated in the original paper were used (24). Thus, the elimination of sulphate ion took more time than the usual two hours and the ammonium hydroxide remained longer in contact with the gel, hastening the transformation alpha → beta. The samples, when examined, proved to be C-beta instead of C-alpha.

Sample three: prepared with small quantities of reagents, to allow the electron microscope examination of the C-alpha gel from the beginning of the aging process. Part of sample three was left at p_H 6.00 and part at 7.70. Based on our experience with the first two samples, more frequent examinations were made, i. e., two hours, nine hours, twenty-four hours and thereafter every three days during twenty-one days. The electron microscope examination was interrupted after that time because the results agree with those of the first two samples.

Sample four: initial p_H 8.00; examined at one, four, eleven and thirteen months after preparation.

Sample five: initial p_H 10.23; examined at two hours, seven and seventy-seven days after preparation.

Samples two and four were also used, after complete transformation for the study of C-gamma morphology (20).

Preparation of C-beta gels. — In order to compare the morphology of the C-beta gel obtained by the aging of C-alpha gel with that obtained by direct methods, the following were used:

(a) precipitation of aluminium sulphate by excess of ammonium hydroxide (12);

(b) hydrolysis of amalgamated aluminium at 100° C (8);

(c) heating of C-alpha gel (alum) at 70° C for two hours (10); this sample being placed at p_H 7.40 since the original paper does not refer to the p_H of the C-alpha gel.

Purification of somatoids (10, 11). — To determine the crystalline structure of recently formed somatoids, they were purified from fibrils as follows. A sample of C-alpha gel from alum was left aging at initial p_H 7.80. Twenty-two days later, when the electron microscope showed fibrils and somatoids and the electron diffraction Böhmite structure, one milliliter of the homogenized gel was removed, mixed with 15 ml of 0.1% hydrochloric acid solution and shaken to peptize the gel. It was then centrifuged one hour at 2000 rpm, the supernatant discarded, and the treatment with hydrochloric acid and centrifugation repeated three times. The last sediment was mixed with 15 ml of distilled water and centrifuged three hours at 2000 rpm. The sediment was suspended in 5 ml of distilled water, homogenized and prepared for examination by electron diffraction and microscopy. This last sediment, as shown by electron microscope examination, contained somatoids, free from fibrils.

Electron microscope examination. — The most adequate Al_2O_3 content of the gels for electron microscope examination was about 2.4 mg per ml, thus used in all samples examined. The homogenized gel was deposed on the usual parlodion coated screens by the spray method of Backus and Williams (1) and shadow-cast at an angle of approximately 40°. Five to ten electron micrographs were taken of each preparation, usually at 7000 x magnification, of the best representative fields, using a RCA electron microscope, type EMU.

Identification. — The gels studied in the present paper were identified as C-alpha, beta or gamma by solubility in 0.1% hydrochloric acid solution (13) and by electron diffraction in a RCA electron microscope type EMU, fitted with the adapter of Hillier et al (9).

Results

Morphology of C-alpha gels

a) The C-alpha gel from ammonium alum is a whitish, flocculent and somewhat plastic gel (24); it furnishes drops of circular shape on the parlodion coated screens after drying, instead of the irregular shaped drops as obtained with other gels. It is formed by single spherical particles, having 600 to 1000 Å diameter, and by platelike particles of larger dimensions. The latter appear to be formed by spherical particles disposed in layers as suggested by the regions of different scattering power, as can be seen in fig. 1.

b) C-alpha gel from aluminium sulphate is formed by agglomerates of spherical particles, with diameters ranging from 500 to 1500 Å (Fig. 2).

c) The electron micrsocope preparations of C-alpha gel from aluminium ethylate were difficult to obtain because traces of adsorbed ethyl alcohol made the parlodion film friable. The gel is formed by very small spherical particles of spherical or irregular shapes, the latter of diameters ranging between 750 and 3700 Å (Figure 3).

Morphology of aging C-alpha gels

Samples one and two: The electron microscope examination gave identical

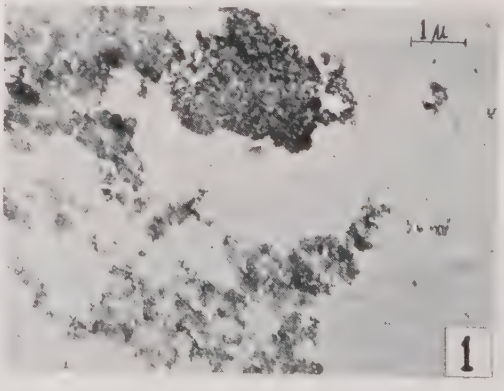


Fig. 1. C-alpha gel from ammonium alum. 7000 ×

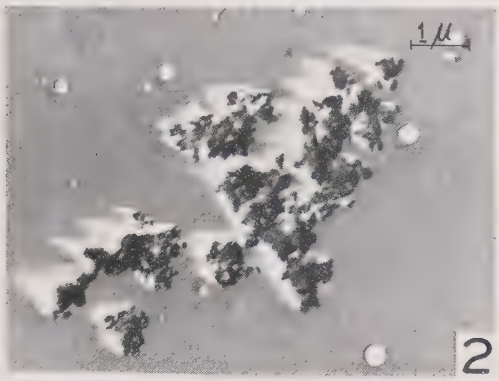


Fig. 2. C-alpha gel from aluminium sulphate. 7000 ×

Fig. 3. C-alpha gel from aluminium ethylate. 7000 ×

results. The first examination of samples by electron diffraction, respectively seven and a half and nine hours after preparation, showed the Böhmite pattern, which remained without change up to two months later, when the last identification test was made. During this period we did not observe any characteristic Bayerite rings. The solubility test confirmed that the samples were C-beta gels.

The first electron microscope examination demonstrated that samples one and two were formed by agglomerates of fibrils, interlaced randomly (Figure 4). We did not find the spherical particles typical of C-alpha gels, suggesting that after seven to nine hours all C-alpha is changed into C-beta, confirming Willstaetters observations (24). On the third day, inside the gel drops formed by the spray method, in which still existed fibrils, particles of different shapes began to appear. The shapes as observed in the electron microscope were triangular, hour-glass shaped, rectangular and irregular. These particles, described by Kohlschütter et al with the optical

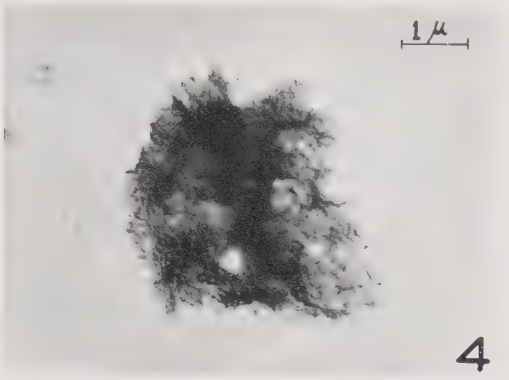


Fig. 4. C-beta gel from the aging of C-alpha gel (alum.) 9000 ×

microscope (10), were considered by them as abnormal crystallization form of the aluminium oxide hydrate Bayerite. Kohlschütter et al called these particles **somatoids** (10), a name we use in this paper for brevity. Generally the different shapes of somatoids were not all found inside a given gel drop. Figures 5 (sample two, fifteen days old) and 6 (sample one, thirty days

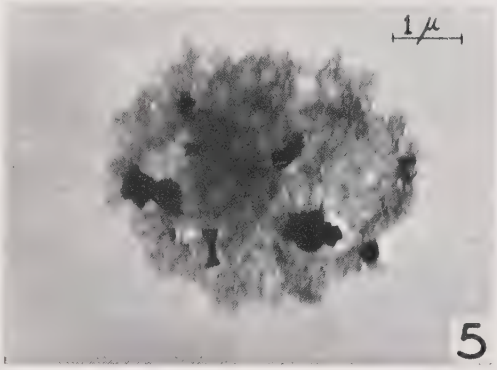


Fig. 5. C-beta gel from the aging of C-alpha gel, containing somatoids. 9000 ×

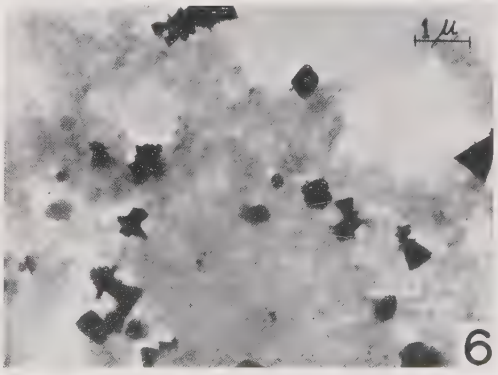


Fig. 6. C-beta gel from the aging of C-alpha gel, containing somatoids. 7000 ×

old) show gel drops formed by fibrils and somatoids of the various shapes. The number of somatoids increased with aging, but it was not possible to be sure of an increase in dimension due to the irregularity of shape and wide range of dimensions. We observed during the period of aging the following range of somatoid average diameters: triangular 2800 to 10700 Å; hour-glass shaped 4000 to 10700 Å; rectangular and irregular 1800 to 6700 Å. Thirty days after the preparation, hexagonal plates began to appear, their number increasing with age (3).

The shadow-casting used in the electron microscope preparations permit an estimation of the special shape of the somatoids. The triangular particles seem to be cones of irregular outline and the rectangular particles are prisms. It was not possible in our observations to deduce the shape of the irregular and hour-glass shaped particles, the latter being formed probably by the union of two cone shaped particles. A detailed study of the morphology of the hour-glass shaped particles in C-gamma preparations will be presented in a later paper (20).

Sample three: The part left at initial p_H 6,00, two hours after preparation and later remained as C-alpha gel, as would be expected (13). It is formed by spherical particles identical to those of figure 1, thus showing the reproducibility of the observed morphology.

The part left at initial p_H 7,70 when examined nine hours or more after preparation presented the properties of C-beta gel. The nine and twenty-four hour electron microscope preparations showed that they are formed by fibrils, free from spherical particles, identical to those observed in samples one and two at the beginning of aging. Three days later, somatoids began to appear, as in samples one and two. Figure 7 illustrates a twenty-four hour preparations, showing the fibrils of Böhmite structure; single fibrils, of 300 Å diameter and varying length can be seen along the borderline of the gel drop.

Sample four: One month after preparation it is a white, powdered precipitate, quite different from C-alpha and C-beta gels. It is composed of triangular and rectangular somatoids and a large number of hexagonal plates, in addition to agglomerates of very fine particles. This microscopical aspect was still existent four

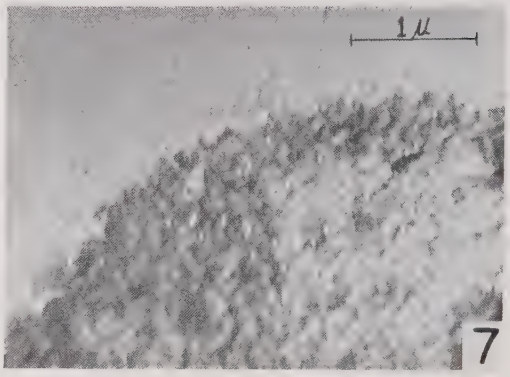


Fig. 7. C-beta gel from the aging of C-alpha gel, showing single fibrils in the borderline of the gel drop. 16000 ×

months later, the sample being then C-gamma. Eleven and thirteen months later, all particulate material had disappeared, only somatoids being present, as shown in fig. 8.

Sample five: Two hours after preparation, sample five presented Böhmite structure and a fibrillar aspect to that in figure 4 and 11. After seven days it showed Bayerite structure and was composed of triangular and rectangular somatoids. No hexagonal plates were observed. This aspect did not change in later electron microscope examination.

Morphology of C-beta gels

a) C-beta gel prepared from aluminium sulphate, mainly is formed of rectangular somatoids, of irregular outlines, their dimensions ranging from 2500 to 22500 Å, and by agglomerates of very fine particles, probably short fibrils. No triangular somatoids were observed (Fig. 9).

Fig. 8. C-gamma from the complete aging of C-alpha gel, showing somatoids free from fibrils. 7000 ×

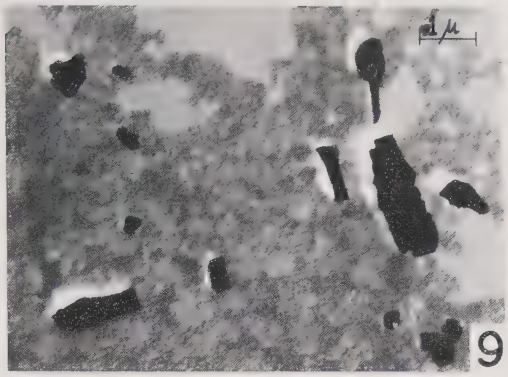


Fig. 9. C-beta gel from aluminum sulphate. 7000 ×

b) C-beta obtained by hydrolysis of amalgamated aluminium at 100 ° appears as a white powdered precipitate, formed of single spherical particles of 750 Å diameter and plates of irregular shape as first observed by Eberspaecher (2), having regions of different scattering power, as those observed in C-alpha gel (Fig. 1). Such a preparation is shown in fig. 10 in which one observes the spherical particles and the plates with regions of different scattering power. No tactoids could be observed (14).

c) C-beta gel, prepared by heating C-alpha gel (alum) at 70 ° C for two hours has the form of fibrils similar to those obtained by aging of C-alpha gel at p_H's above 7.4 (Figure 11).

Crystalline structure of recently prepared somatoids

The shape of the purified somatoids, free from fibrils of Böhmite structure, were not altered by the purification process, as one can see in figure 12, that shows only somatoids. Table 1 gives a comparison between

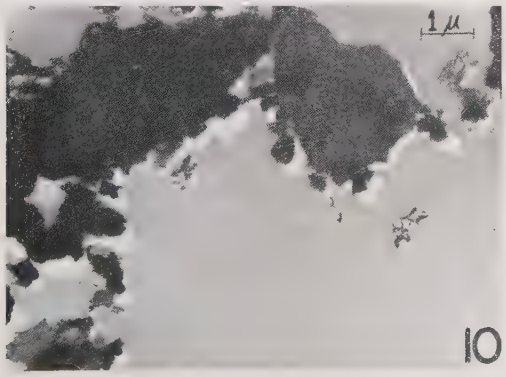


Fig. 10. C-beta from hydrolysis of amalgamated aluminium at 100° C. 7000 ×

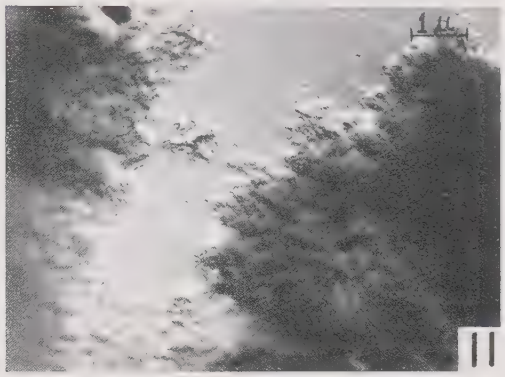


Fig. 11. C-beta gel from the heating of C-alpha gel (alum) at 70° C for two hours. 7000 ×

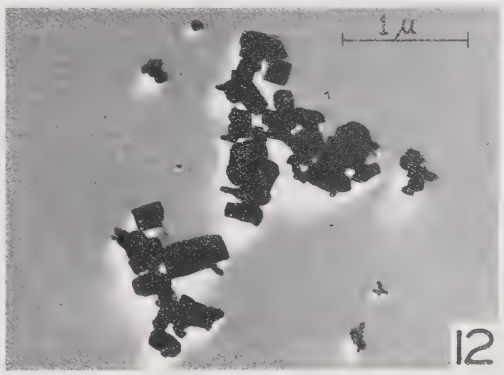


Fig. 12. Purified somatoids. 16000 ×

Table 1

Comparison between the electron diffraction pattern of purified somatoids and the X-ray diffraction pattern of Böhmite (22)

Purified somatoids		*Böhmite*	
d Å	I/I_1	*d* Å	I/I_1
3.18	60	3.16	70
2.32	80	2.34	90
..	..	1.90	30
1.81	100	1.85	100
..	..	1.77	30
1.65	70	1.66	70
..	..	1.61	3
..	..	1.52	60
1.43	80	1.45	80
..	..	1.38	50
1.32	100	1.31	90
1.22	20	1.22	20
..	..	1.21	20
..	..	1.18	40
..	..	1.16	40
1.13	50	1.13	50
1.10	20		
0.98	10		

the electron diffraction pattern of purified somatoids and of Böhmite (22): the identity between the structure is evident.

Discussion

Morphology of C-alpha gels

The C-alpha gels show a similar morphology in the electron microscope, all being composed of spherical particles, having, however, different diameters and hence different specific areas. C-alpha gel from aluminium ethylate has the greatest specific area and that from aluminium sulphate the smallest. This indicates the use of the former as the best adsorbent of the three gels, having also the advantage of being practically free from electrolytes.

Sawamura recently published electron micrographs of C-alpha gel from ammonium alum (16), showing the gel to be formed of fibrils. There is no reference in the paper to the control of the initial p_H of the preparation, crystalline structure or solubility in hydrochloric acid. Thus, there is no certainty that the material examined by him is C-alpha. The observed morphology is similar to that observed by us in C-beta gels from the aging of C-alpha gels; therefore it is probable that the material prepared by Sawamura had an initial p_H above 7.4, leading to transformation into C-beta, that was the material examined, instead of C-alpha gel.

This study shows that C-alpha gels are examples of gels having particulate submicroscopic structure rather than the fibrillar structure usually described (6).

Aging of C-alpha gels of different p_H's

It seems reasonable to assume that the morphological transformations occuring during the aging of C-alpha gels from ammonium alum of p_H slightly above 7.4 are the following: The C-alpha particles, spherical and of amorphous structure, change into crystalline fibrils of Böhmite structure by a process yet unknown, but probably by solution and crystallization. This transformation is complete after seven to nine hours, when spherical particles, characteristic of C-alpha gel, are no longer found. Later, the C-beta fibrils groups themselves, possibly with elimination of adsorbed water to form somatoids, having also Böhmite structure and usually conical or prismatic shapes. In the last stages of the aging process, without remarkable change in external shape, the somatoids change from Böhmite to Bayerite structure, which is the crystalline structure of C-gamma (13). These transformations are slow at p_H's near 7.4 and rapid at p_H 10.2. In gels from initial p_H between 7.4 and 7.5 no Bayerite formation could be detected after two months of aging, whereas after seven days in those from 10.2, Bayerite structure and only somatoids free from fibrils were observable. However, one cannot exclude the existence of Böhmite inasmuch as its diffraction pattern is covered by that of Bayerite, as observed by Kraut et al (12, 13).

Kohlschütter et al (10) suggest that the somatoids are formed from gel drops, composed of C-alpha and C-beta (the so-called "mixed body alpha-beta"). However, it seems doubtful that the somatoids are formed from C-alpha, as their characteristic spherical particles change completely into fibrils after seven to nine hours at an initial p_H between 7.4 and 7.5 and the somatoids begin to be visible in the electron microscope only after three days. We suggest the following mechanism for the formation of somatoids, based upon the idea that they are agglomerates of crystallites (11). The fibrillar C-beta gel undergoes syneresis during the aging process, eliminating adsorbed water, thus making the fibrils gather more closely. In some points of the gel there are parallel orientations with formation of crystal lattice (6). This lattice functions as crystallization nucleus for the somatoid which grows by deposition of fibrils and which has Böhmite structure as the fibrils. Thus, a somatoid must have a fibrillar structure. Turkevich and Hillier (19) claim to have observed such fibrillar structure in somatoids from an aged aluminium hydroxide sol. However, using a 50 kv electron microscope, we could not observe fibrillar structure either in the young or the old somatoids. During the aging process the somatoids change their crystalline structure from Böhmite to Bayerite until all somatoids have Bayerite structure and fibrils no longer exist, ending thus the aging process with C-gamma formed only of somatoids of Bayerite structure (20).

The suggested morphological transformation process is schematically the following:

spherical particles → fibrils → somatoids →
(C-Alpha, amorphous) (C-beta, Böhmite)
→ somatoids
(C-gamma, Bayerite)

At p_H's slightly above 7.4 all steps of the process can be easily observed; at higher p_H's it can be difficult, due to the quickness of the transformation process, as happened

in samples one and two of C-alpha gel. A similar scheme for the morphological transformations of an aluminium hydroxide sol, prepared from aluminium nitrate with ammonium hydroxide, was suggested by Turkevich and Hillier (19). The electron microscope examination of the aging process of C-alpha gel confirms the idea of reduction of specific areas as can be predicted from the macroscopic aspect of the C-alpha (translucid, whitish) and C-beta gels (white, opaque) and of C-gamma (white powdered precipitate) (4) and from the adsorption behaviour for dyes (21).

Morphology of C-beta gels

The C-beta gel from aging C-alpha gel (alum) at p_H's above 7.4 are identical to the C-beta gel obtained by heating C-alpha gel at 70° C for two hours, both being composed of fibrils. This process gives also a sure method of obtaining fibrillar C-beta gel, without somatoids.

The C-beta gel from aluminium sulphate resembles C-beta gel from aged C-alpha, having fibrils and somatoids, but its somatoids being mainly of rectangular shape.

C-beta from amalgamated aluminium is a powdered precipitate, not a gel. It is formed by particles and plates, having, however, a microscopical aspect similar to C-alpha gel from ammonium alum.

Milligan and Weiser (14), studying the anisotropy of Böhmite films prepared from hydrolysis of amalgamated aluminium, presented electron micrographs of Böhmite tactoids, attributing to the latter the observed anisotropy. In our preparations of C-beta from amalgamated aluminium, using the same technique described by Milligan and Weiser (14), no tactoids could be observed, but plates of irregular shape were visible (Figure 10), which could account for the anisotropy of the films.

Thus, the aluminium oxide monohydrate of Böhmite structure can show a variety of forms: tactoids (23), plates (2), fibrils, sphericals particles and somatoids of various shapes.

A study of the aluminium oxide trihydrate C-gamma, in the sol and gel states, prepared by different techniques will be published in the near future (20).

Acknowledgements

The authors are indebted to Dr. H. Zocher and Dr. G. A. Edwards for reading the manuscript.

Summary (abstract)

This paper describes the electron microscope morphology of gels of aluminium hydroxide and of aluminium oxide monohydrate Böhmite and the transformations which occur at room temperature during the aging of C-alpha gel prepared from ammonium alum. A mechanism for the morphological transformations during the aging of C-alpha gel and for the formation of somatoids is suggested.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden elektronenmikroskopisch die morphologischen Eigenschaften von Gelen aus Aluminiumhydroxyd und Aluminiumoxydmonohydrat Böhmit untersucht und die Änderungen verfolgt, die bei Zimmertemperatur beim Altern von C-alpha-Gel, hergestellt aus Ammoniumalaun, eintreten. Es werden Betrachtungen über den Alterungsmechanismus und die Bildung sogenannter Somatoide (Bezeichnung von Kohlschütter) angestellt.

References

1) Backus, R. and R. C. Williams, J. Appl. Phys. **21**, 11 (1950).
2) Eberspaecher, O., Z. wiss. Mikroskopie **60**, 394 (1952).
3) Feitknecht, W. and H. Studer, Kolloid-Z. **115**, 13 (1949).
4) Ferry, J. D., Advances in Protein Chemistry, Vol. 4, p. 16 (New York 1948).
5) Frary, F. C., Ind. Eng. Chem. **38**, 129 (1946).
6) Frey-Wissling, A., Submicroscopic morphology of protoplasma, p. 47 (New York 1948).
7) Fricke, R. and K. Meyring, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 269 (1933).
8) Fricke, R. and K. Jockers, Z. Naturforschg. **2**, 244 (1947).
9) Hillier, J., R. F. Baker and V. K. Zworykin, J. Appl. Phys. **13**, 571 (1942).
10) Kohlschütter, V., W. Beutler, L. Sprenger, and M. Berlin, Helv. Chim. Acta **14**, 3, 305, 331 (1931).
11) Kohlschütter, V., Trans. Faraday Soc. **31**, 118 (1935).
12) Kraut, H. and H. Humme, Ber. **64**, 1697 (1931).
13) Kraut, H., E. Flacke, W. Schmidt, and H. Volmer, Ber. **75**, 1357 (1942).
14) Milligan, W. O. and H. B. Weiser, J. Phys. Colloid Chem. **55**, 490 (1951).
15) Nahin, P. G. and H. C. Huffman, Ind. Eng. Chem. **41**, 2021 (1949)
16) Sawamura, H., J. Scient. Res. Inst. **46**, 15 (1952).
17) Schoon, Th. and H. Klette, Naturwiss. **32**, 117 (1942).
18) Schmach, H., Z. Naturforschg. **1**, 322 (1946).
19) Turkevich, J. and J. Hillier, Anal. Chem. **21**, 475 (1949).
20) Watson, J. H. L., A. Vallejo-Freire and P. Souza Santos, in preparation.
21) Weiser, H. B. and W. O. Milligan, Advances in Colloid Science, **1**, 227 (1942).
22) Weiser, H. B. and W. O. Milligan, J. Phys. Chem. **36**, 3010 (1932).
23) Weitbrecht, G. and R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **253**, 9 (1945).
24) Willstätter, R., Untersuchungen über Enzyme, **1**, 141 (1928).

Aus dem Chemischen Laboratorium der Lucknow-Universität, Indien

Viskositätsmessungen an dem System: Wasser/Natrium-Caprylat mit verschiedenen Alkoholen

Teil I

Von A. N. Bose und Jagdish Misra

(Eingegangen am 5. Oktober 1953)

Die Viskosität von Seifenlösungen wurde häufig untersucht, dagegen gibt es verhältnismäßig wenige Arbeiten über den Einfluß wechselnder Mengen von Nichtelektrolyten auf die Viskosität dieser Lösungen.

Angelescu und Mitarb. (1) und Rossi und Ragno (2) haben die Viskosität von Seifenlösungen in der Gegenwart von Elektrolyten und Nichtelektrolyten gemessen und interessante Ergebnisse bezüglich der Struktur solcher Lösungen erhalten.

Die Viskosität von Seifenlösungen in der Gegenwart von verschiedenen Alkoholen ist von Bose (3) untersucht worden. Die von ihm benutzten Seifen waren höhere Fettsäuren mit einer Kette von mehr als 12 C-Atomen.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse von Viskositätsmessungen an wäßrigen Natrium-Caprylatlösungen mit wechselnden Alkoholzusätzen mitgeteilt, die besonders im Hinblick auf das unterschiedliche Verhalten der höher- und niederkettigen Seifen durchgeführt wurden. Gleichzeitig wurde der Einfluß von NaCl auf diese Lösungen untersucht.

Experimenteller Teil

Alle Alkohole waren von B.D.H. (A.R.) Qualität; sie wurden zur Reinigung acht Stunden über Kalzium am Rückfluß gekocht und destilliert. Die Siedepunktsdaten der verwendeten Fraktionen werden weiter unten angegeben. Methanol wurde zuerst acht Stunden über Kalk am Rückfluß gekocht und destilliert. Das Destillat wurde nochmals in gleicher Weise mit Kalzium behandelt.

Methanol	B. P. ...	64,5° C
Amyl-Alkohol	B. P. ...	138,0° C
n-Butyl-Alkohol	B. P. ...	117,5° C
Hexyl-Alkohol .	B. P. ...	157,5° C

A.R.-Caprylsäure wurde zweimal bei 237,5° C destilliert.

Die Lösungen wurden in gleicher Weise wie bei Smith (4) angegeben hergestellt. die Viskositäten wurden mit einem Ostwald-Viskosimeter gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 in Centipoise angegeben.

Tabelle 1

Viskosität des Systems Wasser/Natrium-Caprylat mit verschiedenen Alkoholzusätzen bei Gegenwart von NaCl

Name des Alkohols	Konzentration	NaCl Null	NaCl N/5	NaCl N/10	NaCl N/20	NaCl N/40	NaCl N/80	NaCl N/160
				Temperatur 30° C				
N-Butylalkohol	10%	1,874	1,909	1,858	1,869			
	20%	2,586	2,697	2,605	2,578			
	30%	2,973	3,213	3,066	3,006			
	40%	3,375	x	3,538	3,441	3,408		
	50%	3,634	x	3,839	3,731	3,660		
				Temperatur 35° C				
Methylalkohol	10%	1,260	1,361	1,314	1,293			
	20%	1,350	1,414	1,381	1,368			
	30%	1,615	1,708	1,670	1,639			
	40%	1,625	1,742	1,694	1,656			
	50%	1,624	1,728	1,700	1,657			
N-Amylalkohol	10%	1,991	2,337	2,048	2,011			
	20%	3,194	5,072	4,050	3,251	3,237	3.248	
	30%	4,856	x	x	4,932	4,913		
	40%	x	x	x	x	x	x	x
	50%	4,680	x	x	x	4,861	4,732	4,705
N-Hexylalkohol	5%	1,502	1,627	0,964	1,506			
	10%	2,603	x	x	2,726			

x = bedeutet solche Lösungen, die nicht hergestellt werden konnten.

Diskussion

Bei der Herstellung der alkoholischen Lösungen in 0,5 n Natrium-Caprylat wurde folgendes beobachtet:

1. Bei Methanol und Butyl-Alkohol wurden klare Lösungen erhalten, wenn die in dem betreffenden Alkohol gelöste Caprylsäure mit NaOH titriert wurde. Die Lösung blieb während des Gesamtverlaufs der Titration ungetrübt und es wurde keine Gelbildung beobachtet.

2. Bei Lösungen mit 10 % Amyl-Alkohol bildeten sich dagegen Gele, die sich lösten, wenn Wasser bis zur Erreichung einer Konzentration von 0,5 n an Natrium-Caprylat zugefügt wurde. Dies mag von der Tatsache herrühren, daß sich bei diesen Alkoholkonzentrationen Mizellen aus den drei Bestandteilen bilden. Bei einem Unterschuß an Wasser kommen die Mizellen so nahe zusammen, daß sie ein weites Netzwerk bilden, welches die Gelbildung einleitet. Bei dem Hinzufügen von Wasser wird das Netzwerk aufgebrochen und es entsteht eine klare Lösung.

3. Bei 20 %, 30 % und 50 % Amylalkohol in der Lösung wurde während der Titration keine Gelbildung beobachtet. Das mag davon herrühren, daß ein Überschuß des Alkohols die Aggregation der Mizellen zu einem Netzwerk, und damit im weiteren Verlauf zu einem Gel, unterbindet.

   Es soll hier auf die interessante Tatsache hingewiesen werden, daß es nicht möglich war, Lösungen mit einem Gehalt von 40 % Amylalkohol herzustellen; eine Erklärung hierfür steht vorläufig noch aus.

4. Bei Lösungen mit 5 % und 10 % Hexyl-Alkohol waren die Ergebnisse analog zu denen mit 10 % und 20 % Amyl-Alkohol; dagegen bildete sich in einer 20 %ig. Hexyl-Alkohollösung ein Gel, das auch durch nachträgliche Zugabe von Wasser nicht wieder in Lösung gebracht werden konnte. Diese Erscheinung könnte durch eine niedrigere Löslichkeit des Mizellen-Netzwerkes, verglichen mit dem 20 %igen Amyl-Alkohol-System, erklärt werden. Das Netzwerk kann dann nicht mehr in kleinere Mizellen aufgebrochen werden.

   Mit 30 % Hexyl-Alkohol wurde bei der Titration der im Alkohol gelösten Caprylsäure gegen NaOH bis zum Endpunkt wieder eine klare Lösung erhalten, die sich bei Zugabe von Wasser (0,5 n Natrium-Caprylat) durch Gelbildung trübte.

Aus den Daten in Tab. 1 ersieht man, daß in den Systemen mit Methanol bis zu einer Konzentration von 50 % durch Zugabe von NaCl die Viskosität nicht erniedrigt wird, während beim n-Butyl-Alkohol bei den 10 %igen und 20 %igen Lösungen eine Erniedrigung eintritt. Bei den Methanolsystemen dürften sich lamellenartige Mizellen bilden, und zwischen den polaren Enden der Seife dürften Methanol-Wasser-Mischungen eingebettet sein, ähnlich wie bei wäßrigen Seifenlösungen oberhalb der kritischen Mizelkonzentration (C.M.C.). Beim n-Butyl-Alkohol dagegen ordnen sich die Moleküle so zwischen den „Pallisaden"-Schichten der Seife an, daß ihre OH-Gruppen gegen deren polare Enden gerichtet sind, und die Wassermoleküle liegen zwischen den Schichten, die aus den polaren Seifengruppen gebildet sind. Daraus resultiert eine Hydratation zwischen den alkoholischen OH-Gruppen und den Wassermolekülen, die durch das zugefügte NaCl aufgehoben wird, was schließlich zu einer Viskositätserniedrigung führt. Bei höheren Konzentrationen an Butyl-Alkohol wird dieser Effekt nicht mehr beobachtet, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß ein Teil der Wassermoleküle in der Zwischenschicht durch Alkoholmoleküle ersetzt wird, so daß keine Hydratation mehr eintreten kann; ein NaCl-Zusatz führt dann zur Viskositätserhöhung. Ähnliche Resultate wurden von Bose (3) bei höheren Seifen erhalten. Analoge Mizell-Strukturen werden auch von Harkins, Matton und Mittlemann (5) zur Erklärung der Löslichkeit polarer Substanzen vorgeschlagen. Die eigenen Untersuchungen sowie Arbeiten von Corrin und Harkins (6), Harkins und Oppenheimer (7), Klevens (8), McBain und Hoffmann (9), Harkins, Mittlemann und Corrin (10) bestätigen diese Auffassung.

Amylalkohol-Lösungen von 10 %, 20 %, 30 % und 50 % zeigen ebenfalls eine Viskositätserhöhung durch NaCl, der Mechanismus dürfte der Gleiche sein wie beim n-Butyl-Alkohol.

Die Verfasser danken Herrn Dr. A. C. Chatterji für wertvolle Anregungen. Einer

der beiden Autoren (J. M.) ist dem Scientific Research Grants Committeé zu Dank verpflichtet für die Gewährung eines Stipendiums, das die Durchführung der vorliegenden Arbeit ermöglichte.

Zusammenfassung

Es wurden Viskositätsmessungen an dem System Wasser-Natrium Caprylat mit verschiedenen Alkoholzusätzen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden auf Grund der Annahme diskutiert, daß die polaren Alkoholmolekeln sich mit ihren OH-Gruppen in die „Pallisaden"-Schichten der Seife einordnen und die Wassermolekeln zwischen den Schichten liegen, die von den polaren Seifenenden gebildet werden.

In einigen Fällen wurde bei der Herstellung der Lösungen Gelbildung beobachtet. Diese wurde erklärt durch Aggregation kleiner Mizellen erst zu einem Netzwerk und schließlich zu einem Gel.

Summary

A study of the viscosity of the system water-sodium caprylate and different alcohols has been made. Results have been explained on the basis of the hypothesis that in the case of solubilisation of polar compounds water lies in between the layers formed by the polar ends of the soap whereas the polar compounds lie in between the palisade layer of soap with its polar group (OH) towards the water layer.

In some cases it has been observed that during the course of preparation of solution gels are formed. Formation of these gels has been explained on the basis of the fact that aggregation of smaller micelles takes place to form a net work of micelles which finally takes the form of a gel.

Literatur

1) Angelescu, Kolloid-Z. **82**, 164, 304 (1938); **89**, 47 (1939); **94**, 319 (1941); **96**, 75 (1942).
2) Rossi und Ragno, Chem. Zentralbl. **11**, 2927 (1941).
3) Bose, A. N., J. Ind. Chem. Soc. **29**, 43 (1952); **30**, 84 (1953).
4) Smith, J. Phys. Chem. **36**, 1401 (1932).
5) Harkins, Matton und Mittleman, J. Chem. Phys. **15**, 7603 (1947).
6) Corrin und Harkins, J. Chem. Phys. **14**, 604 (1946).
7) Harkins und Oppenheimer, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 808 (1949).
8) Klevens, J. Oil Amer. Chem. Soc. **26**, 456 (1949); J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3780, 3856 (1950).
9) Mc Bain und Hoffman, J. Phys. Colloid. Chem. **53**, 49 (1949).
10) Harkins, Mittleman und Corrin, J. Phys. Colloid. Chem. **53**, 1350 (1949).

Aus den Chemischen Laboratorien der Lucknow-Universität, Indien

Viskositätsmessungen an dem System: Wasser/Natrium-Krotonat mit verschiedenen Alkoholen

Teil II

Von A. N. Bose und Jagdish Misra

(Eingegangen am 5. Oktober 1953)

Viskositätsmessungen an dem System Wasser/Natrium-Caprylat mit verschiedenen Alkoholzusätzen wurden in voranstehenden Veröffentlichungen (Kolloid-Z. **133**, 108 (1953) mitgeteilt. In dieser Arbeit soll über Messungen an dem System Wasser-Natrium Krotonat berichtet werden, wobei besonders das unterschiedliche Verhalten der beiden Systeme interessierte.

Experimenteller Teil

Die Reinigung der verwendeten Alkohole geschah wie in Teil I beschrieben. Krotonsäure von B.D.H.-Qualität wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet; der Schmelzpunkt wurde zu 72° C gefunden.

Zur Herstellung der alkoholischen Lösungen wurde die Krotonsäure in wechselnden Mengen Alkohol gelöst und mit CO_2-freier Natronlauge gegen Phenolphthaleïn titriert. Die Lösungen wurden bis zur Erreichung einer Konzentration von I n an Krotonsäure mit Wasser aufgefüllt. Die gleiche Methode wurde von Smith (1) zur Herstellung von alkoholischen Seifenlösungen benutzt. Die Messungen wurden mittels eines Ostwald-Viskosimeters durchgeführt; die Resultate sind in Tab. 1 in Centipoise angegeben.

Diskussion

Bei der Herstellung der Lösungen wurde folgendes beobachtet:

1. Bei Methanol und Äthanol konnten Lösungen mit mehr als 70 % Alkoholgehalt nicht mehr erhalten werden. Die beobachtete Ausfällung von Natrium-Krotonat dürfte durch Überschreitung des Löslichkeitsproduktes in den alkoholreichen Mischungen zu erklären sein. Dagegen wurde von Bose (loc. cit.) an Natrium-Oleatlösungen in Methanol (0,4 n Na-Oleat, 20 % Methanol) trotz Überschreitung des Löslichkeitsproduktes keine Ausfällung beobachtet, wenn sie nach dem Verfahren von Smith (1) hergestellt wurden. Im Gegensatz zum Na-Krotonat ist es beim Oleat nicht möglich, klare Lösungen durch einfaches Schütteln des Salzes mit Wasser-Alkohol-Mischungen zu erhalten. Es dürfte sich bei dem Oleat um die Bildung

einer Art Überstruktur und Umlagerung der Wasser-, Alkohol- und Oleatmoleküle handeln, während bei der Krotonsäure eine gewöhnliche Lösung vorliegt.

2. Bei n-Propyl-Alkohol trat oberhalb 60 % Entmischung in zwei Schichten auf, von denen die eine aus reinem Propyl-Alkohol, die andere aus einer Mischung von Wasser, Alkohol und Krotonat bestand.
3. Während bei Na-Caprylat und anderen höheren Seifen Lösungen bis zu 50 % n-Butyl-Alkohol hergestellt wurden, lag die Grenze bei dem Krotonat unterhalb 10 %.

Das unterschiedliche Verhalten findet seine Erklärung in der sehr verschiedenen Kettenlänge der Seifen und des Krotonats sowie einer gewissen Beziehung zwischen der Zahl der C-Atome in Alkohol und Fettsäure. Beim Caprylat wurde eine untere Löslichkeitsgrenze von 10 % erst beim Hexyl-Alkohol beobachtet, während beim Krotonat schon ein C-Atom mehr im Alkohol den Sprung zwischen 60 % in Propanol und 10 % in Butanol hervorruft.

Tabelle 1

Viskosität des Systems Wasser/Natrium-Krotonat mit verschiedenen Alkoholzusätzen — Temperatur: 35° C

Name des Alkohols	Konz.	NaCl Null	NaCl N/5	NaCl N/10	NaCl N/20	NaCl N/40	NaCl N/80
Methyl	10%	1,306	1,327	1,315	1,334	1,318	1,306
	20%	1,529	1,551	1,531	1,529	1,527	1,527
	30%	1,652	1,730	1,694	1,684	1,668	1,650
	40%	1,731	1,782	1,788	1,788	1,779	1,745
	50%	1,667	—	—	1,738	1,676	1,668
Äthyl	10%	1,402	1,445	1,414	1,406	1,390	1,392
n-Propyl	10%	1,468	1,535	1,475	1,476	1,466	1,464
	20%	1,746	1,876	1,832	1,842	1,827	1,826
	30%	2,124	2,035	1,980	1,961	1,947	2,136
	40%	2,230	—	2,300	2,280	2,252	2,300
	50%	2,485	2,693	2,583	2,510	2,520	2,501

Die Ergebnisse in Tab. 1 zeigen, daß bei den Lösungen mit Methanol das Gesamtverhalten, auch gegenüber Zusätzen von NaCl, durchaus den beim Caprylat beobachteten Erscheinungen entspricht.

Lösungen mit 10 % Äthanol, sowie 10 % und 20 % n-Propyl-Alkohol zeigen das gleiche Verhalten wie solche mit 10 % Methanol. Da keine Viskositätserniedrigung durch NaCl-Zusatz auftritt, dürfte eine gewöhnliche Mischung der Bestandteile vorliegen, wo praktisch keine Hydratation auftritt.

Bei 30 % n-Propyl-Alkohol Mischungen wurde dagegen mit NaCl eine Erniedrigung der Viskosität beobachtet. Bei dieser höheren Konzentration dürften sich die Moleküle so umlagern, daß sich der Alkohol in die „Palisaden"-Schichten des Krotonats einlagert, während das Wasser zwischen den Schichten liegt, die aus den polaren Na-Enden gebildet werden. Die Hydratation zwischen den alkoholischen OH-Gruppen und den Wassermolekülen wird durch das NaCl aufgehoben und führt zu einer Viskositätserniedrigung.

Bei 40 % und 50 %igen Mischungen tritt dieser Effekt nicht mehr auf, da ein Teil der Wassermoleküle in der Zwischenschicht durch Alkohol verdrängt wird, wodurch eine Hydratation nicht mehr eintreten kann; NaCl-Zusatz führt dann zu einer Erhöhung der Viskosität.

Die Verfasser danken Herrn Dr. A. C. Chatterji für wertvolle Anregungen. Einer der beiden Autoren (J. M.) ist dem Scientific Research Grants Committeé für die Gewährung eines Stipendiums, zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Es wurden Viskositätsmessungen an dem System Wasser/Natrium-Krotonat mit verschiedenen Alkoholzusätzen durchgeführt, wobei insbesondere ein unterschiedliches Verhalten gegenüber den bereits früher untersuchten Systemen interessierte.

In methylalkoholischen Lösungen verschiedener Konzentration zeigte sich kein Unterschied gegenüber dem System Wasser/Natrium-Caprylat, dagegen traten in Lösungen mit n-Propyl-Alkohol deutliche Unterschiede auf, auch bezüglich anderer, bereits früher untersuchter wäßriger Seifensysteme.

Summary

The viscosity of the system water-sodium crotonate and different alcohols has been studied with a view to find out the difference between the behaviour of this system and the other systems studied.

It has been observed that the behaviour of the system water-sodium crotonate and methyl alcohol is similar to that of water-sodium caprylate and methyl alcohol. But there is difference between the behaviour of the solution of n-propyl alcohol in aqueous sodium crotonate and of this alcohol in other aqueous soap solutions studied.

Literatur

1) Smith, J. Phys. Chem. Soc. **36**, 1401 (1932).

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im Technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Beitrag zur Frage des Einflusses von Grenzflächen auf die Polymerisation

Von Joh. F. Ehlers

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Oktober 1953)

Es soll im folgenden über einige Versuche berichtet werden, die Neues zur Frage nach dem Ort und der Emulsions-Polymerisation beitragen (1).

Glasrohre mit rundem Querschnitt und immer der gleichen Glassorte — Jenaer Geräteglas Nr. 20 — mit den Weiten 6,4, 9,5, 14,2, 16,6 und 19,8 mm Durchmesser wurden an einem Ende zugeschmolzen, mit Chromschwefelsäure gereinigt und mit Wasser ausgespült. Es wurde 2 ml destilliertes Wasser eingefüllt, 1 ml Methacrylsäuremethylester, das sind 0,940 g, darübergeschichtet, die Luft durch Kohlensäure verdrängt und die Röhre auch oben abgeschmolzen. Die so vorbereiteten Proben stellten wir ohne zu schütteln in ein Wasserbad und ließen sie bei 100° polymerisieren. Nach 13 Stunden fand sich in der Esterschicht aller Röhrchen Polymerisat. Die Wasserschicht war nur leicht getrübt, lediglich in den engsten Röhrchen mit 3,2 und 4,75 mm Radius wurden wägbare Mengen, aber auch nur 1,45% gefunden. Die in den beiden Schichten aufgefundene Menge ist jeweils getrennt bestimmt worden und als Umsatz in Prozenten des zu Beginn vorhandenen monomeren Esters angegeben. Im Ester wurden je nach der Rohrweite 3 bis 50% Umsatz festgestellt; 50% wurde im engsten, 3% im weitesten Röhrchen gefunden. Der Polymerisationsgrad war mit etwa 10000 in allen Proben gleich.

Die stark ausgezogene Kurve · — · in Abb. 1 zeigt, daß die im Ester aufgefundene Menge vom reziproken Wert des Radius 1/r geradlinig abhängig ist. Das bedeutet, daß die Menge des Polymeren von einem Rohr mit ca. 11,5 mm Radius ausgehend der Glas-Mantelfläche, die vom Ester bedeckt ist, proportional ansteigt. Der Anstieg des Umsatzes nach gleicher Zeit ist der Vergrößerung der Grenzfläche Glas-Ester proportional. Sie ist aus dem Umfang der Röhrchen und der Höhe der Esterschicht, diese aus dem bekannten, zu Beginn immer gleichen Volumen der Esterschicht zu berechnen. Wir dürfen daraus auf eine Polymerisation in einer Adsorptionsschicht an der Grenzfläche Glas-Ester schließen.

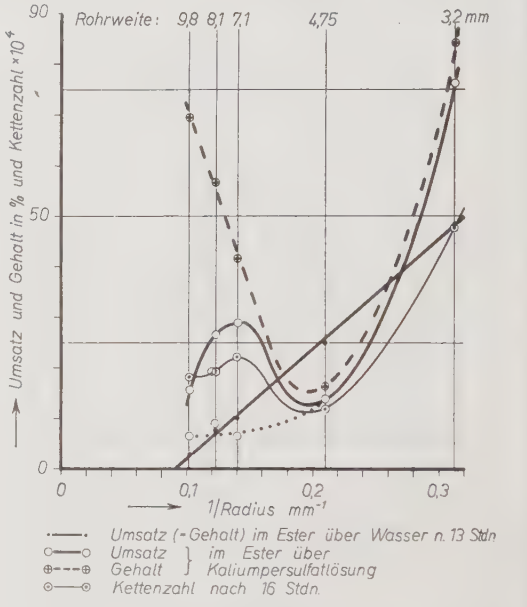


Abb. 1. Umsatz, Schall und Kettenzahl in der Esterschicht

Weniger einfach sind die Verhältnisse, wenn dem Wasser 0,01% Kaliumpersulfat zugesetzt wird. Sowohl in der Esterschicht, wie in der wäßrigen fanden wir dann völlig anders scheinende Umsätze. Die stark ausgezogene Kurve o — o der Abb. 1 zeigt für die Esterschicht deutlich höheren Umsatz bei kleinster Weite, steiles Absinken unter den ohne Kaliumpersulfat erhaltenen Umsatz beim Übergang zu Röhrchen mittlerer Weite, dann ein deutliches Ansteigen und in den weitesten Röhrchen schließlich wiederum steiles Absinken des Umsatzes. Die in der wäßrigen Phase des Systems gefundenen Umsätze können bedeutend sein. Sie steigen mit der Weite der Röhrchen. Die stark ausgezogene Kurve o — o in Abb. 2 gibt diesen Anstieg in Abhängigkeit vom Radius wieder. Da auch die im

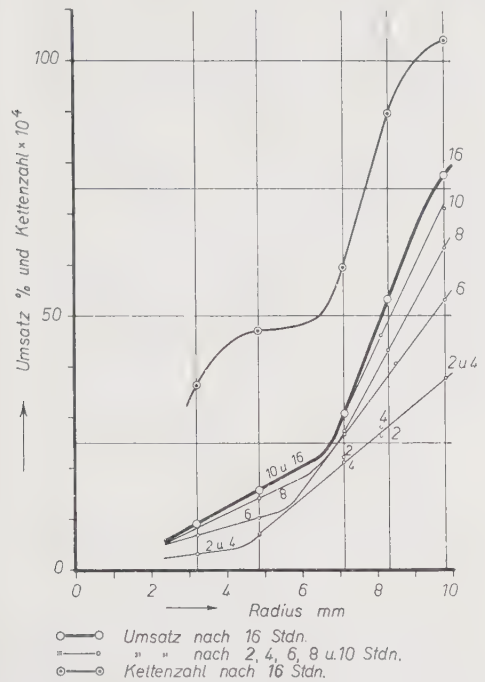


Abb. 2. Umsatz und Kettenzahl in der Kaliumpersulfatlösung

Wasser gefundenen Umsätze ursprünglich der Esterschicht entstammen müssen, ist der Gehalt an Polymerem in der Esterschicht entsprechend höher als die dort festgestellte und als Umsatz angegebene Menge. Es ergibt sich für den Gehalt die gestrichelte o — — o Kurve in Abb. 1, die hohen Gehalt bei den extremen Weiten, aber ein tiefes Minimum bei mittleren aufweist.

Ohne Zweifel ist hier zu der Polymerisation in der Grenzfläche Glas-Ester — der Mantelfläche — eine andere hinzugekommen. Der in den engsten Röhrchen gemessene Umsatz rührt augenscheinlich noch von der Mantelpolymerisation her. Daß aber der in der Esterschicht des engsten Röhrchens gefundene Umsatz höher ist als bei dem Versuch ohne Kaliumpersulfat, zeigt, daß dieser Vorgang durch das Persulfat zu höherem Umsatz gefördert wird, und zwar vom unteren Rande der Mantelfläche her; denn das Sulfat ist im Wasser gelöst. Bei den Röhrchen mittlerer Weite kann der Umsatz und der Gehalt im Ester aber trotz der eben festgestellten Förderung niedriger gefunden werden als bei der Polymerisation ohne Persulfat, weil anscheinend durch die Mitwirkung eben des Persulfats größere Mengen polymeren Esters in das Wasser gelangen, wodurch die Mantelfläche während der Polymerisation kleiner und dadurch die Polymerisation an dieser Fläche beeinträchtigt wird.

Der Anstieg des im Ester und des im Wasser gefundenen Polymerisats bei den größeren Weiten ist nicht mehr auf der Polymerisation in der Mantelfläche selbst, sondern auf dem diese fördernden Vorgang begründet. In Abb. 2 ist nicht nur stark ausgezogen (o — o) die Kurve für die nach 16 Stunden festgestellte Menge Polymerisat, sondern sind dünn (o — o) auch die im Verlaufe der Polymerisation gefundenen Umsätze nach 2, 4, 6, 8 und 10 Stunden angegeben. In Abhängigkeit vom Radius des Röhrchenquerschnitts r dargestellt liegen diese Punkte auf Geraden. Das leichte Abbiegen der nach 10 und 16 Stunden Reaktionsdauer ermittelten Kurven in den weitesten Rohren ist ohne Frage dem hohen Gehalt an Polymerem im Ester zuzuschreiben. Die Geradlinigkeit in Abhängigkeit vom Radius deutet darauf hin, daß hier nicht mehr der Mantel $2\,V/r$ — die Grenzfläche Glas-Ester —, aber auch nicht der Querschnitt πr^2 — die Grenzfläche Wasser-Ester —, wie wahrscheinlich allgemein erwartet, polymerisierend wirksam ist, sondern nur der Umfang $2\pi r$, das ist die Zone im Umfang dieser Grenzfläche, in der Glas, Ester und Kaliumpersulfat zusammentreffen können. Sie wächst mit dem Radius linear an.

Wir fanden somit als Polymerisation der Mantel- und der Grenzring-Zone zwei Vorgänge, die dem Ester die Polymerisation ermöglichen; beide sind einander entgegengesetzt von der Größe zweier Glas-Ester-Grenzen linear abhängig. Und wir dürften kaum fehlgehen, wenn wir die Ausbildung von Adsorptionsschichten des Esters an Glas als die Vorgänge ansehen, auf die dann die Polymerisation dieser oder darauf liegender Adsorptionsschichten folgt. Vom Mantel geht dabei Polymerisat in den monomeren Ester in Lösung, monomerer Ester wird neu adsorbiert und polymerisiert. So wäre nach gleicher Reaktionsdauer ein abnehmender Umsatz mit abnehmender Glas-Ester-Grenzfläche als Reaktionsgeschwindigkeit verständlich, und da mit zunehmender Weite die Glas-Ester-Fläche relativ abnimmt, die Abnahme des Umsatzes mit zunehmender Rohrweite. Daß das Hinzutreten des im Wasser gelösten und nur dort löslichen Kaliumpersulfates aus dem Umfang am

unteren Rande der Fläche die Polymerisation oben von dort her fördert, bedarf keiner besonderen Erklärung, und daß mit zunehmender Weite die Förderung der Randpolymerisation stärker und schließlich die einzig wirksame wird, ist wieder ohne weiteres verständlich.

Wenn nach E. Trommsdorf (2) die Mitwirkung von Kaliumpersulfat bei der Polymerisation damit beginnt, daß sich an eine „$KOSO_2O$-Gruppe" „etwa" monomerer Ester zu einem Kettenmolekül anlagert, so trägt bei diesem Polymerisationsvorgang das Kettenmolekül als Endgruppe eine hydrophile Endgruppe, und es muß wiederum aus der Randzone der Teil des Polymerisates in das Wasser übertreten, der durch das Kettenende wasserlöslich geworden ist; und das sind die kurzen Ketten, bei denen der Einfluß des wasserlöslichen Kettenendes den der esterlöslichen Kette überwiegt. Die dünn ausgezogenen (⊙ — ⊙) Kurven in den Abb. 1 und 2 zeigen bei gleicher Abtragung, daß die Kettenzahl, das ist der Quotient aus Umsatz und Polymerisationsgrad, im Wasser regelmäßig über, im Ester aber mit Ausnahme des weitesten Rohres unter den stark ausgezogenen Kurven für den Umsatz liegen. Das Polymerisat besteht demnach im Wasser aus kleinen, im Ester aus großen Ketten.

Die Deutung der Versuchsergebnisse kann als gelungen gelten, soweit sie die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Polymerisation betrifft, solange wir uns also auf die Deutung des jeweils nach gleicher Zeit gefundenen Umsatzes beschränken. Danach könnte die Polymerisation aber weiter laufen, und schließlich sollte in allen Rohren der Gesamtumsatz vielleicht gleich, lediglich die Verteilung auf die Wasser- und Esterphase den Rohrweiten entsprechend verschieden sein. Die nach 13 und ebenso nach 16 Stunden gemessenen Umsätze in den beiden Phasen scheinen aber die Endwerte des Vorganges zu sein. Wie Abb. 3 zeigt, erreicht der Umsatz bei mittlerer Rohrweite nicht einmal 30%, während er bei den extremen Weiten 80 und 90% übersteigt.

Die Abb. 4 und 5 geben den Verlauf der Polymerisation als Steigen des Umsatzes in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer wieder. Es sind die Logarithmen auf den Ordinaten abgetragen, weil nur so die teils sehr kleinen und teils sehr großen Zahlen einigermaßen übersichtlich

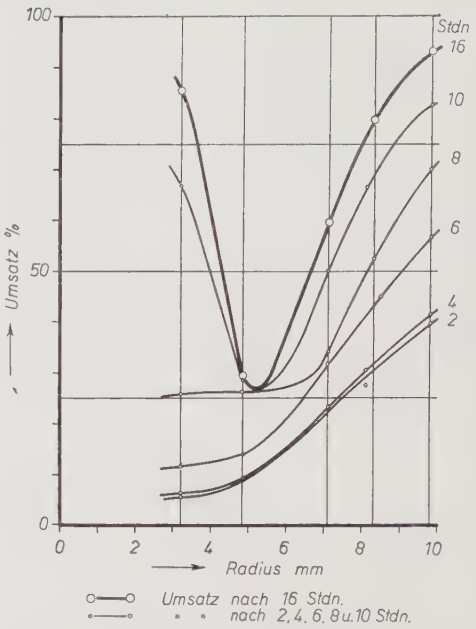


Abb. 3. Gesamtumsatz in Ester und Lösung

darzustellen sind. Wir finden in beiden Abbildungen für alle Rohrweiten stets einen stufenförmigen Verlauf der Kurven. Ein erster Anstieg von Null her ist nach 4 Stunden beendet oder deutlich verzögert. Die Kurven durchlaufen nach 3 bis 4 Stunden eine jedenfalls im Ester sehr niedrige Stufe und steigen dann wieder stark an. Ebenso allgemein ist nach spätestens 13 Stunden der höchste Wert erreicht, die Polymerisation scheint abge-

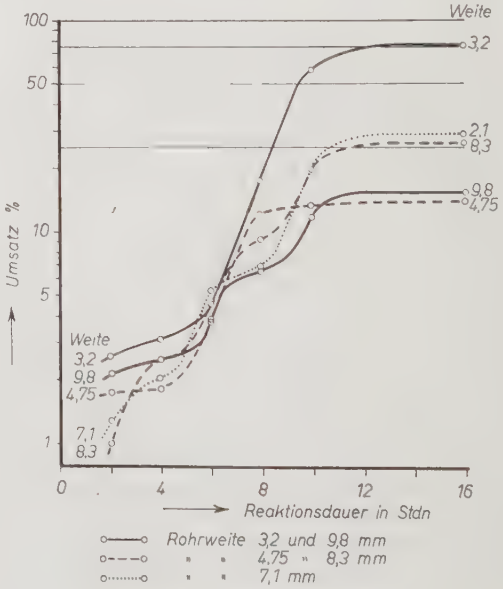


Abb. 4. Umsatz im Ester

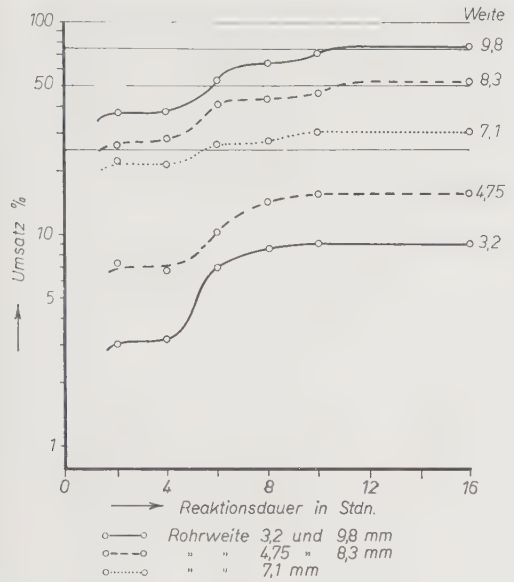


Abb. 5. Umsatz in der Lösung

schlossen. Es wird über eine niedrigere Stufe im Anfang eine Endstufe sehr verschiedener Höhe erreicht, und die Kurven für die drei weitesten Rohre mit 7,1, 8,3 und 9,8 mm Radius laufen über eine Zwischenstufe, die bei 7,1 mm sehr deutlich ausgeprägt ist. In dieser Zwischenstufe ist nach dem punktierten Ast o...o der Kurve für den Umsatz o — o in Abb. 1 die Endstufe der in weiten Rohren verdrängten Mantelpolymerisation zu vermuten.

Wir schließen aus dem Verlauf in Stufen zusammen mit dem oben Dargelegten auf die Ausbildung von Adsorptionsschichten am Glas. In den ersten vier Stunden bildet sich auf dem Glas eine Adsorptionsschicht aus, die nicht mehr abgelöst wird. Die Ausbildung ist von der Polymerisation begleitet mit einem Gesamtumsatz von 5 bis 40%, der nur während der Ausbildung; wenn auch zum größten, so doch nur zum Teil in die Wasser- und in die Esterschicht übergeht. Diese Schicht muß dann durch eine weitere Adsorptionsschicht ergänzt werden, deren Ausbildung wieder von Polymerisation begleitet ist. Vielleicht ist sie Untergrund dafür. Während dieses Vorganges tritt wieder Polymerisat in die beiden flüssigen Phasen über. Aber auch diese Adsorption kann nur so lange wirken, wie diese zweite Schicht noch ausgebildet wird. Mit der vollständigen Ausbildung auch dieser Schicht, mit der Sättigung der Glasfläche ist der gesamte Vorgang der Polymerisation abgeschlossen.

Die Polymerisation in der Grenzzone unter dem Einfluß von Kaliumpersulfat geht dabei anscheinend so vor sich, daß zunächst sehr viele kleine Ketten abgelöst werden und in das Wasser gelangen; denn die Kettenzahl in Abb. 7 ist bei kleinen und mittleren Rohrweiten bereits nach zwei Stunden sehr hoch, so daß sie kaum noch steigt oder sogar fällt. Der zur gleichen Zeit im Wasser gemessene Umsatz aber ist nach Abb. 5 deutlich geringer und steigt bis zum Schluß beträchtlich, im engsten Rohr auf ein Mehrfaches an. Diese kleinen Kettenmoleküle können noch miteinander reagieren; denn ohne Änderung des Umsatzes oder sogar bei steigendem (Abb. 5) kann in den Röhrchen mit

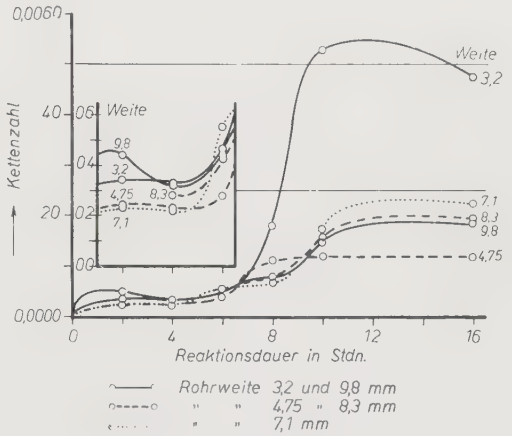


Abb. 6. Kettenzahl im Ester

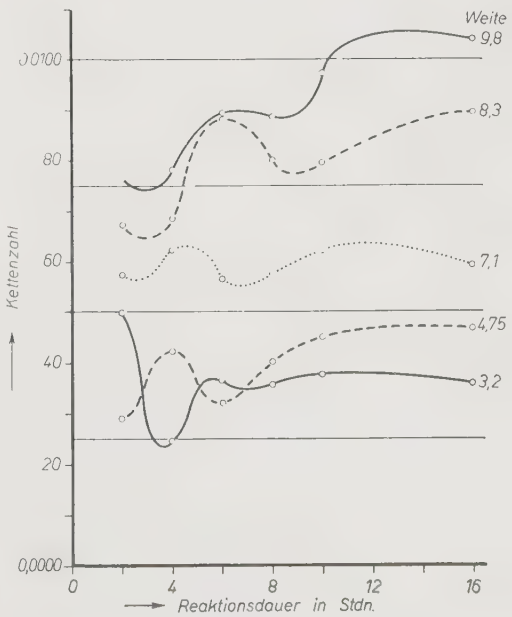


Abb. 7. Kettenzahl in der Lösung

dem Radius von 3,2 und 4,75 mm die Kettenzahl (Abb. 7) bis auf die Hälfte sinken. Im allgemeinen scheinen sie aber mit später übertretenden längeren Kettenmolekülen zu reagieren, so daß bei bis zum Ende der Polymerisation fast gleicher Kettenzahl der Umsatz beträchtlich steigen kann. Es kann also im frisch gebildeten Polymeren nur eine Seite des Kettenmoleküls mit der „$KOSO_2O$-Gruppe" abgeschlossen sein, das andere Ende muß für die „Abbruchreaktion", das Zusammentreten zweier Kettenmoleküle mit je einer Endgruppe zu einem mit zweien, frei sein. Keinen Anhalt finden wir dafür, daß die Kettenmoleküle im Wasser Monomeres aufnehmen.

Auch in der Esterschicht deutet nichts auf ein Wachsen der Kettenmoleküle durch Aufnahme von Monomerem in Lösung. Wohl aber spricht der niedrige Umsatz und Gehalt in Röhrchen mittlerer Weite (Abb. 1 u. 3) dagegen. Aus dem in Abb. 6 vereinzelt zu beobachtenden Absinken der Kettenzahl mit steigender Reaktionsdauer kann wieder wie bei der Wasserschicht darauf geschlossen werden, daß die Reaktionskette nicht oder nicht nur auf der Glasfläche, sondern mindestens zu einem Teile erst in der Lösung durch Reaktion zweier gelöster Kettenmoleküle miteinander abgebrochen wird. Der Gesamtvorgang wird, wie gesagt, mit der Sättigung der Glasfläche beendet.

In den Abb. 8 und 9 sind schließlich die Polymerisationsgrade in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer dargestellt. In der Wasserschicht festgestellte Abnahmen in Abb. 9 können, da nur ein mittlerer Polymerisationsgrad bestimmt wurde, als das Hinzutreten kleiner Ketten zu vorher vorhandenen längeren oder als Unterbrechen des Zusammentretens kleiner gedeutet werden, wenn die Entstehung der kleinen nicht unterbrochen ist.

Der Verlauf in Abb. 8 für die Esterschicht zeigt, daß zwei Polymerisationen nacheinander ablaufen, wobei im engsten Rohr mit 3,2 mm Radius die eine sofort einsetzt und eine zweite später folgt. Mit steigendem Radius bei 4,75 mm macht sich die zweite durch den früheren zweiten Anstieg in der Kurve als verstärkt bemerkbar, während die erste, erkennbar an der geringeren Höhe, zurücktritt. Im nächst weiteren Rohr mit 7,1 mm scheint dann die zweite Polymerisation vorherrschend, und die vordem erste kommt erst später

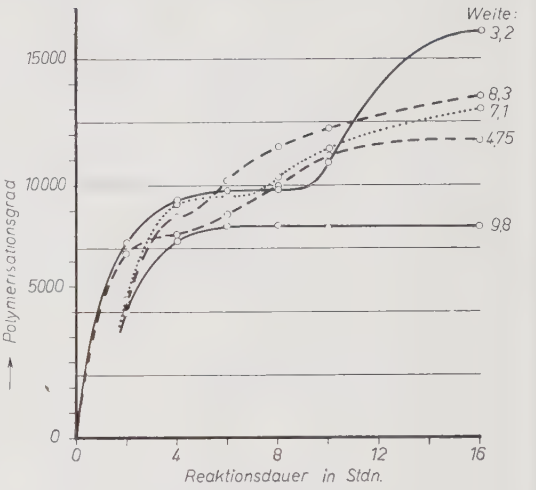


Abb. 8.
Polymerisationsgrad im Ester

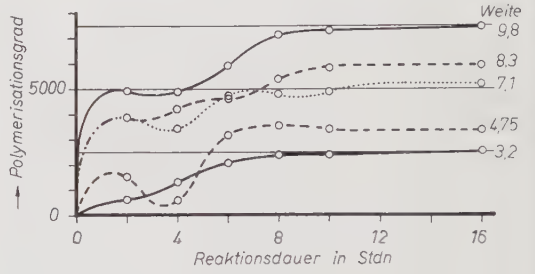


Abb. 9. Polymerisationsgrad in der Lösung

zur Geltung. Diese Entwicklung setzt sich in den weiteren Rohren fort, so daß schließlich bei 9,8 mm die „zweite Polymerisation" als einzige noch erkennbar ist. Wir sehen darin die Bestätigung für den oben vermuteten Übergang von der Mantel- zur Grenzring-Polymerisation.

Wir schlossen aus unseren Versuchen, daß die Ausbildung von Adsorptionsschichten polymeren Esters auf einer Oberfläche über die Adsorption von monomerem Ester verläuft, der in der Adsorptionsschicht polymerisiert und eben dabei die Ausbildung der Schicht des Polymeren stört, weil dieses während des Vorganges zum Teil als Lösung in die Esterschicht oder in das Wasser über ein makromolekular- zu einem mizellar-kolloiden System, der „Emulsion" aufgenommen wird, und daß weder im Wasser noch im Ester Monomeres an Kettenmoleküle angelagert wird. Monomeres polymerisiert, wenn es adsorbiert ist, was aber nicht nur auf Glas

sondern unter anderem auch auf Polymerem, unter besonderen, noch nicht bekannten Bedingungen allerdings, möglich scheint.

Diese Darstellung steht im Widerspruch zu der nach den Untersuchungen H. Fikentschers (3) allgemein übernommenen Deutung, daß bei Emulsionspolymerisation das Monomere im Wasser gelöst werde und dort als gelöste Partikel polymerisiere, bestätigt aber das Ergebnis G. Scheibes (4), der fand, daß die Polymerisation an Grenzflächen vor sich gehe. Sie ist aber auch im Einklang mit der Untersuchung von R. Wintgen und J. Lohmann (5), wonach die Polymerisation an Emulgatoren stattfindet, dann nämlich, wenn wir annehmen dürfen, daß die von ihnen verwendeten Emulgatoren Grenzschichten herzustellen in der Lage sind, die Adsorptionsschichten des Monomeren zu tragen vermögen. Das kann man bei Stoffen, die für das Monomere Emulgatoren sind, in jedem Falle voraussetzen. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen B. Jacobis (6) können durchaus als Polymerisation von Adsorptionsschichten an Grenzflächen gedeutet werden, wobei wiederum Emulgatoren die Grenzschichten für die Adsorption bilden und Polymeres in Wasser als makromolekular- und später als mizellar-kolloides System aufgenommen wird. Es könnten schließlich auch Polymerisationen bei Zusatz von Kolloiden, wie es E. Trommsdorf bei der Polymerisation von Methacrylsäuremethylester zur Deutung der „Explosionspolymerisation" beschreibt, als Polymerisation von Adsorptionsschichten verständlich sein.

Allerdings handelt es sich überall da, wo nicht, wie in unserem Falle, Schütteln und Rühren möglichst vermieden wird, nicht um leicht zu berechnende oder meßbare äußere, sondern um innere, dafür wesentlich größere Grenzflächen der Systeme, deren Wirkung eben deshalb häufig nicht zu ermessen und erst aus der Polymerisation zu erschließen ist. Auch die sogenannte Explosionspolymerisation ließe sich als Polymerisation an inneren Grenzflächen, den im ersten Stadium erzeugten Polymerisaten deuten. Wir sehen aber keine Möglichkeit, unsere Versuchsergebnisse mit der Löslichkeit von Monomerem in Wasser und einer Polymerisation frei von Adsorptionsflächen zu deuten.

Wir danken der Firma Röhm & Haas, die uns freundlichst Ester zur Verfügung stellte.

Zusammenfassung

Bei der Polymerisation gleicher Mengen Methacrylsäuremethylesters über gleichen Mengen von Wasser oder Kaliumpersulfatlösung in Wasser in verschieden weiten Glasröhrchen gleicher Glassorte bei 100° werden Umsätze und Polymerisationsgrade in der Lösung und im Ester festgestellt, die nicht mit einer Polymerisation in der Lösung oder im Ester, wohl aber in Adsorptionsschichten an der Glas-Ester- und der Glas-Ester-Katalysator-Grenzfläche zu deuten sind.

Literatur

1) Liebchen, B., Beitrag zur Frage der Polymerisation von Methacrylsäuremethylester an Grenzflächen. Diplom-Arbeit Techn. Univ. (Berlin-Charlottenburg 1953). Nicht veröffentlicht.
2) Trommsdorf, E., H. Köhle und P. Lagally, Makrom. Chem. **1**, 169 (1948).
3) Fikentscher, H., Angew. Chem. **51**, 433 (1938).
4) Scheibe, G., Angew. Chem. **51**, 433 (1938).
5) Wintgen, R. und L. Jürgen-Lohmann, Kolloid-Z. **122**, 144, 148 (1951).
6) Jakobi, B., Angew. Chem. **64**, 539 (1952).

Aus der Chemischen Abteilung der Borden Company, Bainbridge, N. Y.

Die Sorption von Dämpfen durch monomolekulare Schichten VIII *)

Zusammenfassung bisheriger Ergebnisse und Schlußfolgerungen **)

Von Robert B. Dean

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Oktober 1953)

Die Untersuchung der Sorption von Dämpfen durch monomolekulare Schichten, über die in einer Reihe von Veröffentlichungen berichtet wurde (1—7), war eine logische Weiterführung von McBains bekannten Arbeiten über die Beeinflussung der Löslichkeit (Solubilisation).

Als er die möglichen Orte für die Emulsions-Polymerisation festzustellen suchte, warf er die Frage auf, ob eine ungerollte Mizelle, d.h. eine monomolekulare Schicht, fä-

*) Vorgetragen beim J. W. McBain Memorial Symposium der Colloid Division der American Chemical Society anläßlich deren 124. Tagung in Chicago, September 1953.

**) Übersetzt von Dr. L. Sieg (Darmstadt).

hig ist, Kohlenwasserstoffe zu sorbieren*). Obwohl die Antwort darauf hätte einfach und einleuchtend sein müssen, zeigten die veröffentlichten Untersuchungen, daß die Sorption von Dämpfen in der Nähe eines sich ausbreitenden Tropfens die Oberflächenspannung nur um den Bruchteil von einem dyn/cm erhöhte (8, 9). Washburn und seine Mitarbeiter hatten gefunden, daß sich ausbreitende Tropfen, z. B. von Hexan, monomolekulare Schichten nur dann zurückschieben, wenn der Spreitungsdruck den Filmdruck um ungefähr $^1/_2$ dyn/cm übertraf. Auf Grund der Arbeiten von Schulman (10) und anderen Autoren war bekannt, daß monomolekulare Schichten in das Substrat eingebrachte oberflächenaktive Agenzien sorbieren können, aber es lagen keine Feststellungen darüber vor, daß Moleküle ohne polares Ende in eine monomolekulare Schicht eindringen.

Wir wissen jetzt, daß Washburn eine Einwirkung von Dämpfen auf seine monomolekularen Schichten deswegen nicht finden konnte, weil er mit Substanzen arbeitete, die bei den von ihm angewendeten Oberflächendrucken nahezu inkompressibel sind. Bei kondensierten Filmen rufen adsorbierte Dämpfe nur eine geringe Änderung des Oberflächendruckes hervor. Unsere ersten qualitativen Experimente, bei denen wir Zylinderöle benutzten, um einen bestimmten Druck herzustellen, zeigten, daß Dämpfe monomolekulare Filme bei Drucken oberhalb des Ausbreitungsdruckes der ursprünglichen Flüssigkeit ausdehnen können (1). Unter günstigeren Bedingungen fanden wir Zunahmen des Oberflächendruckes um nicht weniger als 20 dyn/cm, wenn eine monomolekulare Schicht mit einem Dampf gesättigt wurde (4). Natürlich ist dabei der Oberflächendruck des Dampfes auf reinem Wasser in Rechnung gestellt.

Der Oberflächendruck von einer monomolekularen Schicht, die einem Dampf ausgesetzt ist, kann auf zweierlei Weise gemessen werden. Man kann einen monomolekularen Film verwenden, der die ganze Oberfläche bedeckt und sich in einer mit dem Dampf gefüllten Kammer befindet, und kann dann die Oberflächenspannung mit einem Ring oder Änderungen der Oberflächenspannung mit einer Platte nach Wilhelmy messen. Oder aber man kann den monomolekularen Film auf einen Teil der Oberfläche beschränken und eine Filmwaage zur Messung des Oberflächendruckes zwischen dem Film und der „reinen" Oberfläche, die beide dem Dampf ausgesetzt sind, verwenden. Wenn die Filmwaage verwendet wird, muß man die Oberflächenspannung des „reinen" Wassers in Gegenwart des Dampfes in einem anderen Apparat bestimmen. Bei unseren Untersuchungen verwendeten wir die Ringmethode für überschlägige Messungen (2) und die Wilhelmy-Platte für mehr ins einzelne gehende Untersuchungen, da sie es uns gestattete, die Einstellung des Gleichgewichts zu beobachten (3). Eine Filmwaage würde genauere Messungen bei niedrigen Oberflächenkonzentrationen der monomolekularen Schicht, d. h. bei großen Flächen ermöglichen. Dieses Gebiet haben wir nicht im einzelnen untersucht, da unsere experimentelle Anordnung begrenzte Möglichkeiten aufwies.

Die starken Änderungen im Oberflächendruck, die auftreten, wenn monomolekulare Schichten Dämpfen ausgesetzt werden, zeigten sich deutlich bei der mit viel Geduld durchgeführten Arbeit von Li, die einen Überblick liefern sollte und nur eine primitive Anordnung gebrauchte (2). Er fand, daß Stearinsäure flüssige (liquid expanded) und monomolekulare Überzugsschichten (transitional films) bildet, wenn Dämpfe von verschiedenen wasserunlöslichen Flüssigkeiten zugegen sind, einschließlich Tetrachlorkohlenstoff, der auf Wasser nicht spreitet. Li's Messungen waren aber nicht genau genug, um Berechnungen über die Sorption auf Grund von Messungen des Oberflächendrucks anzustellen, und tatsächlich war auch zu jener Zeit keine Methode für die Durchführung solcher Berechnungen bekannt.

Eine solche Methode wurde nun bald darauf von Koenig im Verlauf seiner Diskussionen mit Li ausgearbeitet, und sein Manuskript (11) wurde uns vor der Veröffentlichung zugänglich gemacht. Das einzige System, das über den gesamten Konzentrationsbereich bis in Einzelheiten untersucht ist, ist das von Hayes (4, 5) bearbeitete System n-Hexan (Dampf) — Stearinsäure. In vieler Hinsicht ist es optimal, und die experimentellen Schwierigkeiten wären bei einer anderen Wahl der Komponenten grö-

*) McBains Ausdruck Sorption ist hier besonders passend, insofern als wir zeigen konnten, daß ein stetiger Übergang von Molekülen, die in der monomolekularen Schicht absorbiert oder gelöst sind, zu solchen, die oben auf einer dicht gepackten monomolekularen Schicht adsorbiert sind, vorliegt.

ßer gewesen. In der vorliegenden Diskussion wird aus Gründen der Kürze der Dampf als Hexan und die monomolekulare Schicht als Stearinsäure bezeichnet werden, obwohl innerhalb gewisser Grenzen andere Dämpfe und Schichten zugrunde gelegt werden könnten.

Es ist unmöglich, unmittelbar die Sorption eines Dampfes an einer flüssigen Oberfläche zu messen, da die sorbierte Menge, $10 \cdot 10^{-10}$ Mole/cm², in einer nur wenig mehr als 1 μ dicken Schicht von gesättigtem Dampf enthalten ist. Die einzige praktisch mögliche Methode zur Bestimmung der Sorption ist durch die Gibbssche Gleichung gegeben. Bei konstanter Temperatur gilt

$$d\pi = \Sigma \Gamma_i \, d\mu_i, \qquad [1]$$

wobei π der Oberflächendruck, Γ_i der Konzentrationsüberschuß in der Oberfläche und μ_i das chemische Potential der i-ten Komponente ist. Γ_i, der Konzentrationsüberschuß des Hexans in der Oberfläche, kann bei Vorliegen der Werte für die anderen Ausdrücke berechnet werden.

Für unser System nehmen wir an, daß das Hexan, Komponente 1, sich als ideales Gas verhält, so daß $d\mu_1/dP = RT/P$ ist, wobei P der Druck des Hexans ist. Diese Annahme ist eine gute Annäherung an die wirklichen Verhältnisse, wenigstens bei unseren Untersuchungen, bei denen wir im Bereich niedriger Drucke arbeiteten. Hexandampf wird mit Stickstoff über die monomolekulare Schicht geleitet, und es entspricht herkömmlicher Übereinkunft, den Stickstoff als Lösungsmittel zu betrachten und für die Grenzschicht $\Gamma_N = 0$ zu setzen, d. h. keine Anreicherung des Stickstoffs in der Oberfläche anzunehmen. Wenn eine der Phasen verdünnt ist, macht es nur wenig aus, wie die Festlegung getroffen wird. Bei einer kondensierten monomolekularen Schicht verlagert einfach die obige Festlegung die Grenze unter die Oberseite der Stearinmoleküle, wenn das Stickstoffgas in dem Film löslicher ist als im Wasser.

Mit diesen Vereinfachungen reduziert sich die Gibbssche Gleichung auf (5):

$$\Gamma_i = (P/RT)\,[(\partial\pi/\partial P)_{\Gamma_2} - \Gamma_2 (\partial\mu_2/\partial P)_{\Gamma_2}]. \qquad [2]$$

Wenn $\Gamma_2 = 0$ ist, d. h. in Abwesenheit von Stearinsäure, fällt der zweite Term weg und es bleibt die bekannte Beziehung für ein Zweikomponenten-System übrig. Wir haben gefunden, daß der zweite Term bei kondensierten monomolekularen Schichten von Stearinsäure vernachlässigbar ist (6). Diese Näherung braucht bei anderen Systemen nicht zu gelten und ist in diesem Falle nur deshalb hinreichend gut, weil die Kurve Oberflächendruck/Oberflächenkonzentration bei der Stearinsäure so steil verläuft.

Koenigs Methode (11, 4) der Berechnung des zweiten Terms beruht auf der Tatsache, daß wir die Änderung des chemischen Potentials der Stearinsäure mit der Änderung der zusätzlichen Oberflächenkonzentration, $\partial\mu_2/\partial\Gamma_2$, aus der entsprechenden Änderung des Oberflächendruckes, $\partial\pi/\partial\Gamma_2$, berechnen können; vorausgesetzt ist dabei konstanter Druck P. Wenn wir also einen Standardzustand für die Stearinsäure festlegen können, können wir von diesem Standardzustand aus integrieren und die Werte für μ_2 erhalten. Durch Auftragen von μ_2 für verschiedene Drucke bei konstantem Γ_2 ergibt sich dann $(\partial\mu_2/\partial P)_{\Gamma_2}$, der zweite Term von Gleichung [2].

Koenig schlug vor, das chemische Potential einer monomolekularen Schicht, die im Gleichgewicht mit einem Kristall steht, als Standardzustand zu benutzen. Glücklicherweise breitet sich Stearinsäure reversibel von einem Kristall aus oberhalb 18° C aus, und es ist möglich, die Oberflächenkonzentration des monomolekularen Films im Gleichgewicht zu bestimmen. Praktisch mißt man den Oberflächendruck und erhält $\Gamma_2°$, die zusätzliche Oberflächenkonzentration im Gleichgewicht, aus der π-Γ_2-Kurve. Da diese Kurve sehr steil verläuft, ändert sich $\Gamma_2°$ nur wenig bei Änderungen von $\pi°$. Hayes fand eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Ausbreitungsdruckes und dem Dampfdruck des Hexans (4), eine Beziehung, die noch nicht erklärt werden konnte. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt nur langsam und erfordert 12 bis 24 Stunden bei 30° C; Gegenwart von Dampf wirkt beschleunigend.

Abb. 1 aus (4) zeigt den Einfluß von Hexandampf auf monomolekulare Filme von Stearinsäure. Der Ausbreitungsdruck beim Gleichgewicht lag in jedem Falle bei dem Schnitt der steil ansteigenden Kurve, die von der Stearinsäure allein herrührt, mit der flacheren Kurve in Gegenwart von Dampf. (Die Linear-Beziehungen machten die Integrationen sehr bequem.)

Abb. 1 entspricht insofern nicht dem Herkommen, als wir die höheren Oberflächenkonzentrationen links aufgetragen haben; wir taten dies, um die Analogie zu

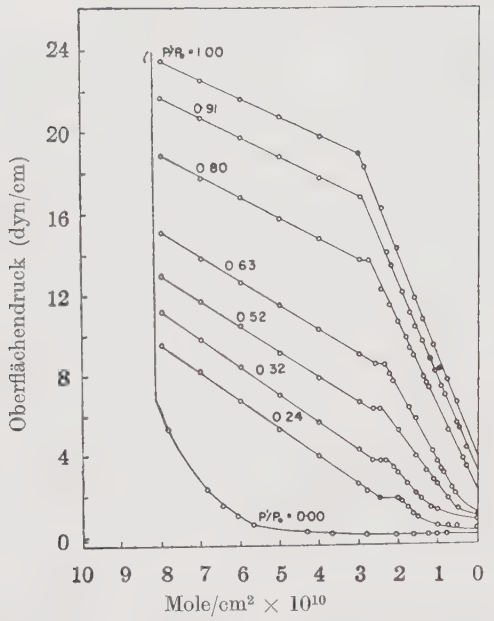


Abb. 1. Kurven Oberflächendruck/Oberflächenkonzentration für monomolekulare Schichten von Stearinsäure unter Hexandampf bei 30° C.

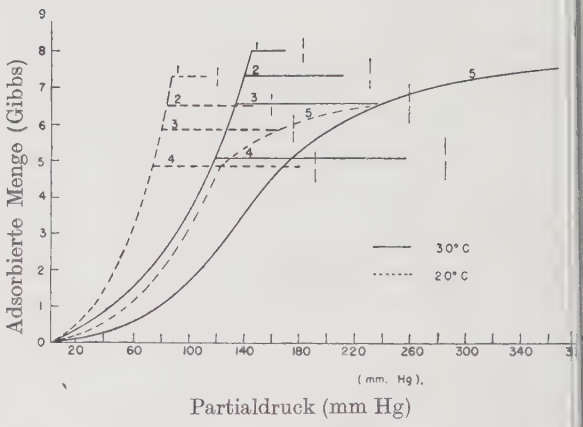


Abb. 2. Adsorptionsisothermen für isomere Hexane an kondensierten monomolekularen Schichten von Stearinsäure bei 20 und 30° C: 1) n-Hexan, 2) 3-Methylpentan, 4) 2-3-Dimethylbutan, 3) 2-Methylpentan, 5) 2-2-Dimethylbutan

den gebräuchlicheren π-A-Kurven zu zeigen, in denen A, der reziproke Wert der Oberflächenkonzentration, die Fläche pro Molekül, gegen den Oberflächendruck aufgetragen ist. Die π-Γ- Kurven sind Scharen von Geraden, während die π-A-Kurven notwendigerweise gekrümmt sind. Daher ist es viel leichter, kleine Änderungen in dem Verlauf der π-Γ-Kurven aufzufinden, und wahrscheinlich könnten viele Streitfragen über Oberflächenphasen gelöst sein, wenn die Daten nicht gegen A, sondern gegen Γ aufgetragen worden wären.

Die gebräuchliche Einheit für Γ ist 10^{-10} Mole/cm², und wir haben sie 1 Gibbs getauft (12).

Die Oberflächenkonzentration in Gibbs ist gleich 166, geteilt durch die von einem Molekül beanspruchte Fläche, ausgedrückt in Å². Eine gesättigte monomolekulare Schicht einer Fettsäure entspricht 8,3 Gibbs. In unseren Untersuchungen haben wir den Bereich zwischen 0,5 und 8 Gibbs bei Stearinsäure studiert.

Wenn wir die Oberflächenkonzentration von Hexan auf kondensierten monomolekularen Filmen von Stearinsäure berechnen, finden wir, daß sie mit zunehmendem Druck zunächst langsam, dann aber rasch ansteigt; bei etwa 8 Gibbs liegt ein Plateau vor, das die obere Grenze darstellt. Die Isothermen gehören dem modifizierten Typ V an (vgl. Abb. 2) (6). Da die monomolekulare Schicht eine Oberflächenkonzentration von 8 Gibbs hat, ist die einfachste Erklärung die, daß wir eine dicht gepackte monomolekulare Schicht von Hexan oben auf den Stearinsäureschwänzen vor uns haben. Bei Sättigung ist diese Schicht eher flüssig als fest, ihre Dicke scheint von der Länge der Hexan-Moleküle bestimmt zu sein. Abb. 2 gibt einander entsprechende Isothermen für alle anderen isomeren Hexane wieder, und die Dicke der Schicht bei Sättigung stimmt mit der aus Molekülmodellen abgeleiteten Länge der diesbezüglichen Isomeren überein. Das birnenförmige Isomere, 2-2-Dimethylbutan oder Methylneopentan, scheint eine Doppelschicht zu bilden, bei der die Moleküle in der zweiten Schicht gegenüber denen in der ersten umgekehrt liegen. Der scharfe Knick bei Sättigung ist konsistent mit den Daten, obgleich die π-P-Kurve glatt ist und nur in der zweiten bzw. höheren Ableitungen Unstetigkeiten zeigt. Der Knick dürfte etwas abgerundet sein; die Genauigkeit der berechneten Werte beträgt ja, selbst unter den besten Bedingungen, nur $\pm$ 0,2 Gibbs.

Die Sorptionswärme von Hexandampf an diesen kondensierten monomolekularen Schichten ist gleich der Kondensationswärme von Hexan zu einer Flüssigkeit. Dies ist eins der Beweisstücke für den flüssigen Zustand der adsorbierten Moleküle. Das Vorliegen von Isothermen des Typs V ist hauptsächlich insofern unerklärlich, als — wie ursprünglich angenommen wurde — dieser Typ nur auftrat, wenn die Sorption von der Auffüllung von Poren begrenzt war. Hier ist es ein anderer Faktor, der die Sorp-

tion begrenzt, und wenn auch die Kettenlänge der begrenzende Faktor zu sein scheint, so ist es doch schwer einzusehen, warum dies der Fall ist, wenn die Schicht die Eigenschaften einer Flüssigkeit hat.

Wie in Abb. 1 gezeigt wird, dehnt Hexan molekulare Stearinsäurefilme bei mittleren Konzentrationen aus und verwandelt sie in Doppelfilme. Hexan und Stearinsäureschwänze bilden eine flüssige Schicht, die über die polaren Köpfe an der Oberfläche haftet. Die Struktur dieser Doppelfilme muß ähnlich der von nichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen mit kleinem Gehalt an oberflächenaktiver Substanz sein, die Adam (13) beschreibt. Unsere Daten deuten auf einige mögliche Phasenumwandlungen hin, aber wir haben nicht versucht, diese verschiedenen Phasen zu beschreiben. Die Übergangsphase, bei der π nicht von Γ_2 abhängt, verwirrt etwas, da es unmöglich ist, die Oberflächenkonzentration des Hexans in diesem Bereich zu berechnen, weil Gleichung [2] dann einen unbestimmten Wert annimmt. Wir waren auch nicht in der Lage, Sorptionswärmen dort zu berechnen, wo mehrere Phasen auftreten, da unsere Daten nicht hinreichten, um sicherzustellen, daß entsprechende Werte von Γ_2 bei zwei Temperaturen demselben Zustande entsprachen. Obwohl wir also ein qualitatives Bild des Doppelfilms besitzen, fehlen uns die quantitativen Einzelheiten.

Bei niedrigen Oberflächenkonzentrationen der Stearinsäure in der Nähe von 1 Gibbs übt Stearinsäure allein einen sehr geringen Gasdruck aus. Da hier letztlich nur $^1/_8$ der Oberfläche mit Stearinsäure bedeckt ist, müssen die meisten Moleküle in Oberflächenmizellen oder -inseln zusammengefaßt sein. Diese Inseln können häufig als Fluktuationen im Oberflächenpotential festgestellt werden.

Hexandampf wird an den Stearinsäureinseln und auch an Wasser zwischen diesen adsorbiert. Die Stearinsäure erleichtert die Sorption des Hexans, und eine relativ geringe Menge Hexan wird die Schwänze auflösen und die monomolekulare Schicht in einen Doppelfilm verwandeln. Die anfängliche Sorptionswärme von Hexan in diesem Bereich ist viel größer als die Kondensationswärme und muß einen Beitrag von der Lösungswärme der Schwänze enthalten, da diese vermutlich als zweidimensionaler Kristall angeordnet sind. Unglücklicherweise häufen sich die Fehler in dem Maße, wie wir die μ_2-Γ_2-Kurven bis hinunter zu 1 Gibbs integrieren, und jeder Fehler in den berechneten Korrekturgliedern ist um so schwerwiegender, als dieses Glied 20 % der Gesamtsorption entspricht. Daher reicht die Genauigkeit der Sorptionswärmen nicht aus, um die Hypothese zu prüfen, ob das Hexan tatsächlich eine kristalline Oberflächenphase auflöst.

Eine ins einzelne gehende Untersuchung von verdünnten monomolekularen Filmen in Gegenwart von Dämpfen würde unzweifelhaft zu einem besseren Verständnis der anziehenden Kräfte zwischen Kohlenwasserstoffen führen, da geometrische Abgrenzungen sich nicht mit der Gesamtsorption vermengen.

Wenn eine solche Untersuchung in Angriff genommen wird, wird es wahrscheinlich notwendig sein, einen neuen Standardzustand für die monomolekulare Schicht anzunehmen, von dem aus die Änderungen des chemischen Potentials rechnen, da Koenigs Methode sehr großen experimentellen Fehlern bei diesen Verdünnungen unterliegt. Vielleicht kann das ideale zweidimensionale Gas als Standardzustand gewählt werden, vorausgesetzt, daß genügend genaue Messungen des Oberflächendruckes bei sehr niedrigen Oberflächenkonzentrationen verfügbar sind.

Mit Vorteil könnte gewiß eine Oberflächenwaage, vielleicht ähnlich dem Gerät von Puddington (14), für Messungen in diesem Bereich benutzt werden.

Die Sorptionsisothermen von Hexanen an verdünnter Stearinsäure ähneln denen, die wir und Jones und Ottewill (15) bei niedrigeren Temperaturen an Wasser erhalten hatten. Die Sorptionskurven gehören dem Typ III an. Sie beginnen flach, aber die Sorption wächst rasch mit dem Druck des Dampfes. Bei unseren Untersuchungen fanden wir, daß an reinem Wasser die Daten sich gut durch eine Gleichung der Form

$$\Gamma_1 = aP + bP^3 \qquad [3]$$

über den gesamten Bereich der Dampfdrucke bis zur Sättigung darstellen ließen (5).

Dieser Typ von Isothermen ist kennzeichnend für kooperative Phänomene. Die Anwesenheit von Hexanmolekülen auf der Oberfläche erleichtert die Adsorption von zusätzlichen Molekülen. Wir besitzen keine theoretische Erklärung für die entartete Gleichung 3. Grades ohne quadratisches Glied. Man könnte vermuten, daß die mit wachsendem Druck zunehmende Sorption

proportional ist einer Konstanten a plus einem Glied, das sowohl den Druck als auch die bereits sorbierte Menge enthält. Die Annahme, daß dieser Term proportional $P \cdot \Gamma_1$ ist, ergibt eine Kurve, die steiler verläuft als eine Kurve 3. Grades, da sie zusätzliche Terme mit ungeraden höheren Potenzen enthält. Die Sorptionswärme an reinem Wasser ist nicht sehr verschieden von der Kondensationswärme in dem Konzentrationsbereich von 0,5 Gibbs bis hinauf zu dem Maximum, das wir eben unterhalb der Sättigung des Dampfes noch messen können. Dieser Betrag kann über dem einer monomolekularen Schicht entsprechenden Betrag in dem Gebiete nahe der Sättigungsgrenze liegen. An verdünnten monomolekularen Filmen liegt, wie bereits festgestellt, die anfängliche Sorptionswärme über der Kondensationswärme für geringe Mengen sorbierten Hexans.

Die Wirkung anaesthesierender Gase und Dämpfe auf monomolekulare Schichten von biologischem Interesse ist von Neville (7) untersucht worden. Er findet, daß alle Steroide und Phospholipoide ebenso wie die Fettsäuren durch Anaesthetika ausgedehnt werden, obwohl die adsorbierte Menge bei anaesthetisch wirksamen Konzentrationen der Dämpfe sehr klein ist, sicherlich kleiner als 1 Gibbs. Anaesthesie mag eintreten, wenn das adsorbierte Anaestheticum ausreicht, um einen kritischen Anteil der Nervenzellmembran aufzulösen. Die geringe Menge des Adsorbierten und die Unmöglichkeit, ein Korrekturglied für solche monomolekulare Filme zu berechnen, die sich nicht von einem Kristall aus ausbreiten, lassen den Versuch unklug erscheinen, in diesem Augenblick eine exakte Beziehung zwischen sorbierter Menge und physiologischer Wirkung aufstellen zu wollen. Nevilles Untersuchung zeigt, daß die Wirkung von einem Gas oder Dampf auf eine monomolekulare Schicht sich sehr von der Wirkung auf eine reine Wasseroberfläche unterscheidet und daß Anzeichen spezifischer Effekte vorliegen. Beispielsweise wirkt Chloroform nur schwach auf die Oberflächenspannung von Wasser (1,8 dyn/cm), erhöht aber den Oberflächendruck einer monomolekularen Schicht von Cholesterin um 6 dyn/cm und den eines gemischten Phospholipidfilms um 13 dyn je cm. Äther vergrößert die Oberflächendrucke dieser Schichten um 26 bzw. 29 dyn/cm.

Zusammenfassung

Die Struktur von monomolekularen Schichten, die sorbierte Dämpfe enthalten, kann auf Grund von den Oberflächeneigenschaften und Sorptionswärmen diskutiert werden. Sorption von Dämpfen dehnt im allgemeinen solche Schichten aus und verflüssigt sie meistens. Die Effekte anästhetisch wirkender Konzentrationsbereiche ist gering, und die sorbierten Mengen lassen sich mit bislang entwickelten Methoden nicht exakt berechnen.

Summary

The structure of monolayers containing sorbed vapors as revealed by the surface properties and heats of sorption is discussed. Sorption of vapor in general expands and in most cases liquifies monolayers. The effects of anesthetic concentrations are small and the quantity sorbed can not be calculated accurately by present methods.

Literatur

1) Dean, R. B. und J. W. McBain, J. Colloid Sci. **2**, 383 (1947).

2) Dean, R. B. und Fa-Si, Li, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3979 (1950).

3) Dean, R. B., und K. E. Hayes, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5583 (1951).

4) Hayes, K. E. und R. B. Dean, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5584 (1951).

5) Dean, R. B. und K. E. Hayes, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5982 (1952).

6) Hayes, K. E. und R. B. Dean, J. Phys. Chem. **57**, 80 (1953).

7) Dean, R. B., K. E. Hayes und R. G. Neville, J. Colloid Sci. **8**, 1953 (im Druck).

8) Washburn, E. R. und C. P. Keim, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1747 (1940).

9) Washburn, E. R., L. F. Tronsue und T. J. Thompson, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2724 (1941).

10) Schulman, J. H., Ann. Rep. Chem. Soc. (London) **1939**, 110.

11) Koenig, F. O., Calculations of Surface Concentrations from Surface Tension Data (New York) (im Druck).

12) Dean, R. B., J. Phys. Chem. **55**, 611 (1950).

13) Adam, N. K., The Physics and Chemistry of Surfaces, S. 64 ff. (London 1941).

14) Puddington, I. E., J. Colloid Sci. **1**, 505 (1946).

15) Jones, D. C. und R. H. Ottewill, Nature **166**, 687 (1950).

Aus dem Mannesmann-Forschungsinstitut, Duisburg-Huckingen

Strömungsdoppelbeugung in leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen

Von Werner Pepperhoff

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 3. November 1953)

Die optischen Eigenschaften leuchtender Flammen werden im wesentlichen durch die feine Verteilung der kleinen Rußteilchen bestimmt. Im Gegensatz zum „grau" absorbierenden Kohlenstoff in kompakter Form zeigen sie eine starke Wellenlängenabhängigkeit ihrer Absorptionseigenschaften, eine Folge der in feindispersen Systemen stattfindenden Beugung des Lichtes an den kolloiden Partikeln. Die experimentell aufgefundenen Absorptionsspektren verschiedener Flammenruße lassen sich mit Hilfe übermikroskopischer Bestimmungen der Rußteilchengrößen nach der Mieschen Theorie der Optik „trüber Medien" erklären (1, 2). Im Gegensatz hierzu muß auf Grund der Richtungsabhängigkeit der Streustrahlung an leuchtenden Flammen auf weitaus größere Teilchendurchmesser geschlossen werden, als die übermikroskopischen Untersuchungen ergeben haben. So betrug die mittlere Teilchengröße für Ruße aus der Hefnerkerze im Übermikroskop 25 mμ, ein Wert, bei dem nach der Mieschen Theorie (3) das Verhältnis der Rückwärts- zur Vorwärtsstreuung nur unwesentlich von 1 abweichen darf. Dagegen zeigt sich auf Grund der Streustrahlungsmessungen nach Senftleben und Benedict (4) ein starkes Überwiegen der Vorwärtsstreuung, was auf den um ein Vielfaches größeren Durchmesser von etwa 175 mμ schließen läßt. In einer früheren Arbeit (2) wurde die Vermutung ausgesprochen, daß dieser Widerspruch darauf beruhen könnte, daß die Rußteilchen schon in der Flamme aneinandergekettet sind, wie im „eingefrorenen" Zustand auf dem Objektträger. Die auf einer kalten Unterlage aus der Flamme niedergeschlagenen Rußteilchen sind perlschnurartig aneinandergereiht mit zahlreichen kleineren und größeren Verästelungen. Während sich diese „Überstruktur" des Rußes in der Flamme auf die Streustrahlung so auswirkt, daß gröbere Teilchen vorgetäuscht werden, scheinen die Absorptionseigenschaften der kleinen kugeligen Teilchen durch diesen Anordnungseinfluß weitgehend unbeeinflußt zu bleiben.

Diese Vermutung konnte durch den an leuchtenden Flammen beobachteten Effekt der „Strömungsdoppelbeugung" erhärtet werden, der — analog der Strömungsdoppelbrechung und dem -dichroismus — darin besteht, daß nebeneinander strömende Schichten eines Mediums mit verschiedener Strömungsgeschwindigkeit eine Parallelordnung nichtkugeliger, in diesem Falle kettenförmiger Teilchen bewirken. Die auf dem Objektträger nach statistischen Gesetzen eingeknäuelten Rußketten nehmen in der Flamme eine Vorzugsrichtung in Richtung der Flammenströmung ein und verursachen dadurch eine optische Anisotropie.

Die Messungen der Richtungsabhängigkeit der Streustrahlung wurden an der Hefnerflamme unter drei verschiedenen Winkeln zwischen Lichteinfall und Strömungsrichtung durchgeführt. Da eine Messung mit parallelem Lichteinfall zur Strömungsrichtung aus Anordnungsgründen an einer Flamme nicht möglich ist, wurden neben senkrechtem (90°) Lichteinfall (Abb. 1a) die Winkel 45° (Abb. 1b) und 60° benutzt. Zur Charakterisierung der Richtungsabhängigkeit der Streustrahlung wurde das Verhältnis der Vorwärtsstreuung unter 135° zur Rückwärtsstreuung unter 45°, d. h. der Unsymmetriekoeffizient $q = J_{135°} : J_{45°}$, gebildet. Im Falle der Meßanordnung nach Abb. 1b (Richtung des einfallenden Lichtes um 45° bzw. 60° gegen die Strömungsrichtung geneigt) wurde in derjenigen Ebene gemessen, deren Normale N einmal in

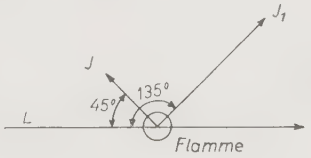


Abb. 1a.

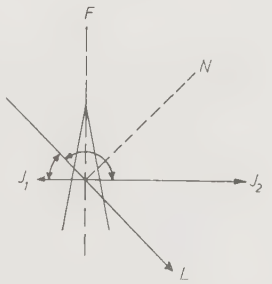


Abb. 1b. Lichteinfall zur Richtung der Flammenströmung und den gewählten Beobachtungsrichtungen

der durch die Flammenrichtung F und die Lichteinfallsrichtung L gegebenen Ebene liegt und die zum andern senkrecht auf der Richtung des einfallenden Lichtes steht. Als Lichtquelle diente eine Kohle-Bogenlampe, die auf der Flamme abgebildet wurde, und als Empfänger ein Sperrschichtelement mit davorgeschaltetem Lichtfilter. Die wirksame Wellenlänge der optischen Anordnung betrug 480 mμ. Der Empfänger war um die Flamme drehbar und kippbar angebracht. Seine Einstellung in bezug auf die Lichteinfalls- und Strömungsrichtung erfolgte an zwei Teilkreisen. Der gesamte Versuchsaufbau befand sich zur Vermeidung von Fremdlicht in einem mit schwarzem, mattem Papier ausgeschlagenen Kasten mit einer oberhalb der Flamme angebrachten Schornsteinöffnung für den Abzug der Rauchgase.

Da infolge der unvermeidlichen Schwankungen der Flamme und des Lichtbogens einzelne Meßergebnisse keinen genügenden Grad an Sicherheit aufweisen, zumal bei jeder Messung die Eigenstrahlung der Flamme abgezogen werden muß, wurden zahlreiche Bestimmungen des Unsymmetriekoeffizienten unter den angeführten verschiedenen Einstrahlungsrichtungen ausgeführt. Abb. 2 zeigt die Streuung der Meßergebnisse, die aber dennoch eine deutliche Abhängigkeit des Unsymmetriekoeffizienten von der Lichteinfallsrichtung in dem Sinne aufweist, daß das Verhältnis der Rückwärts- zur Vorwärtsstreuung mit zunehmender Neigung der Lichteinfallsrichtung in Richtung der Flammenströmung anwächst. Als Mittelwerte ergeben sich:

1. Lichteinfall unter 90° zur Strömungsrichtung: $q = 2{,}6$
2. Lichteinfall unter 60° zur Strömungsrichtung: $q = 3{,}1$
3. Lichteinfall unter 45° zur Strömungsrichtung: $q = 3{,}5$

Diese Ergebnisse dürften zu dem Schluß berechtigen, daß die kleinen kugeligen Rußteilchen schon in der Flamme in Form

Abb. 2. Graphische Darstellung der Messungen vom Verhältnis der Rückwärts- zur Vorwärtsstreuung

von Ketten vorliegen, die sich in dem anisotropen Strömungsfeld der Flamme vorzugsweise in Richtung der Flammenströmung einstellen, wie es Abb. 3 schematisch andeutet. Eine Theorie zur Behandlung dieses Gestaltseinflusses auf die optischen Eigenschaften steht für absorbierende Teilchen leider noch aus. Die

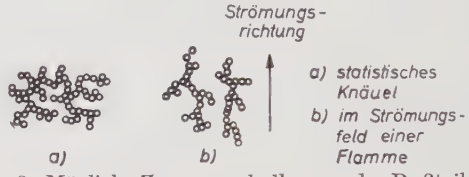


Abb. 3. Mögliche Zusammenballungen der Rußteilchen in der Flamme

gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bezüglich der eigentlichen Lichtabsorption durch den Ruß (berechnet für die einzelnen, kugeligen Rußteilchen) läßt aber einen höchstens sehr schwachen Dichroismus erwarten. Leider ist eine experimentelle Nachprüfung dieser Aussage wegen der örtlichen Verschiedenheiten der Rußdichte in der Flamme nicht durchführbar. Bei einer Bestimmung der Lichtabsorption unter verschiedenen Einfallsrichtungen würden diese örtlichen Konzentrationsunterschiede die Meßergebnisse in unkontrollierbarer Weise verfälschen.

Zusammenfassung

An dem in leuchtenden Kohlenwasserstoff-Flammen enthaltenen, fein verteilten Ruß tritt Strömungsdoppelbeugung auf. Das Verhältnis der Vorwärts- zur Rückwärtsstreuung wächst mit abnehmendem Winkel zwischen Lichteinfall und Strömungsrichtung der Flamme. Aus diesem Verhalten kann geschlossen werden, daß der Ruß — ebenso wie aus der Flamme auf einen Objektträger niedergeschlagen — eine kettenförmige Struktur besitzt. Diese Rußketten drehen sich im Strömungsfeld der Flamme vorzugsweise in die Richtung der Flammenströmung. Während sich die Aneinanderlagerung der kugeligen Rußteilchen zu kettenförmigen Gebilden deutlich auf die Richtungsabhängigkeit der Streustrahlung auswirkt, scheinen die Absorptionseigenschaften davon weitgehend unbeeinflußt zu bleiben.

Literatur

1) Pepperhoff, W., Optik **8**, 354/66 (1951),
2) Pepperhoff, W. u. A. Bähr, Arch. Eisenhüttenwes. **23**, 335/44 (1952).
3) Mie, G., Ann. Phys. **25**, 377/445 (1908).
4) Senftleben, H. u. E. Benedict, Ann. Phys. **60**, 297/323 (1919).

Aus der Forschung Abt. V der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G., Oberbruch, Rhld.

Zellulosefaser und Ionen-, Dipol- und Molekül-Komplexe – die Kolloidik und eine noch vernachlässigte Dimension*)

Von Richard Bartunek

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 2. November 1953)

I. Einleitung und Ausgangspunkte
II. Über den Bau der Zellulosefaser
III. Über den Bau von mikromolekularen Komplexen
IV. Eigene Untersuchungen über viskosechemische Reaktionen und Zellulosequellung
V. Ionen- und Dipol-Hydrate in Natronlaugen
VI. Zwischenräume in den parakristallinen und kristallinen Bereichen der Zellulose-Kristallitstränge
VII. Allgemeine Zusammenhänge bei Reaktionen zwischen Kolloiden und mikromolekularen Komplexen

I. Einleitung und Ausgangspunkte

Bei der Deutung der chemischen Reaktionen an Zellulose und Zellulosefasern beschränkte man sich früher meist auf die Einbeziehung der Reaktionsfähigkeit der Zellulose mit ihren drei Hydroxylgruppen, ihrer Pyranosering-Struktur und ihren 1-4-β-glukosidischen Bindungen. In neuerer Zeit bezog man auch den übermolekularen Aufbau und schließlich auch die Biostruktur der Faser mit ein. Die zweite Hauptkomponente aller Zellulosereaktionen aber, das eigentliche Agens, nämlich die mit der Zellulose reagierende Substanz, betrachtete man meist nur vom allgemeinen Standpunkt der chemischen Affinität. Nur ganz selten dachte man daran, daß auch besondere Verhältnisse in der reagierenden Lösung von merkbarem Einfluß auf das Zustandekommen und den Verlauf einer Reaktion sein könnten. Zu dieser Vernachlässigung hat beigetragen, daß die physikalische Chemie auf diesem Gebiet noch recht wenig Bescheid gewußt hat und auch heute noch nicht zu einer klärenden Zusammenfassung der vielfältigen Erscheinungen, Beobachtungen, Versuche und Berechnungen gekommen ist.

Bei unseren mit recht einfachen Mitteln durchgeführten Untersuchungen des Mercerisier- und Xanthogenier-Vorganges an Faserzellulose (1) kamen wir jedoch zu der Überzeugung, daß man die vielen noch ungelösten Probleme der Zelluloseforschung erst dann mit Aussicht auf endgültige Klärung bearbeiten kann, wenn man einerseits genau Bescheid weiß über die Zwischenräume selbst kleinsten Ausmaßes zwischen den Aufbauelementen der Zellulosefasern: Molekülketten, Kristallitsträngen, Grundfibrillen, Fibrillen, Lamellen, Innen- und Außenmembran, und andererseits über die Größe, die Art, die Struktur und die Häufigkeit der Teilchen von mikromolekularer Größenordnung, mit denen die Zellulosefaser in Reaktion gebracht wird.

Zur Gewinnung von Ausgangspunkten ist also folgendes notwendig: Es muß zunächst aus dem vorliegenden verwirrend großen Versuchsmaterial ein möglichst genaues Bild des Zellulosefaser-Aufbaues geschaffen werden, es müssen die Kenntnisse gesammelt werden über die Art, Größe, Struktur und Häufigkeit der Ionen, der Dipole, der Moleküle und deren Komplexe mit und ohne Hydrat-Wasser, wie sie zu Beginn und im Verlauf der Umsetzung der Zellulose mit dem Reaktionspartner vorhanden sind, und es müssen schließlich bereits vorliegende Angaben auf dem gesamten Zellulosegebiet und Nachbargebieten sowie unsere eigenen Untersuchungen über Mercerisation, Vorreife, Xanthogenierung und Lösung nach diesem Gesichtspunkt so gut wie zur Zeit möglich ausgewertet und ausgeweitet werden.

II. Über den Bau der Zellulosefaser

Für die Ausgestaltung des Zellulosefaser-Bildes war in letzter Zeit die elektronenmikroskopische Erfassung der mit Ultraschall isolierten Kristallitstränge (2) wesentlich; sie umfassen etwa 150—250 Zelluloseketten und haben eine Breite von ca. 80 Å und eine noch unbekannte Länge (Abb. 1). Dazu kam die Feststellung, daß man diese Kristallitstränge in Kristallite von gleicher Breite (80 Å) und etwa 600 Å Länge aufteilen kann, und zwar durch Hydrolyse wahrscheinlich der zwischen den Kristalliten liegenden, der Säure leicht zugänglichen parakristallinen Bereiche (3). Danach sind also die praktisch wohl „unendlich" langen, zu Kristallitsträngen gebün-

*) Nachträglich angemeldeter, (nicht gehaltener) Vortrag für die 16. Arbeitstagung der Kolloid-Ges., Hamburg, 19. und 20. Sept. 1953.

Abb. 1. Kristallitstränge aus Fichtenholzzellulose, mit Ultraschall isoliert. Vergrößerung: 1 mm = ca. 60 Å. (nach Rånby 1951)

delten Zellulosemolekül-Ketten streckenweise (über je 600 Å ~ DP 120) so gut und straff geordnet, daß sie Röntgeninterferenzen geben; streckenweise (über jeweils ca. 200—250 Å ~ DP 40—50) sind sie aber ungeordneter und die Röntgenstrahlen nicht mehr interferierend. — Die Abstände zwischen den Kristallitsträngen wurden von Frey-Wyssling zu etwa 10 Å bestimmt (4), (Abb. 2). Über die Weite der Zwischenräume in den ungeordneten Bereichen der Kristallitstränge können zunächst nur Vermutungen geäußert werden, sie dürften

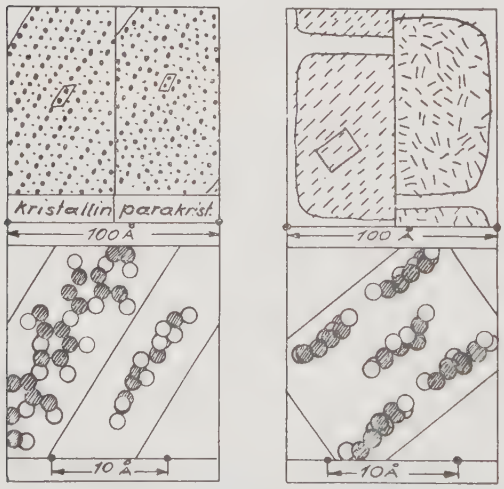


Abb. 2. Schematische Längsschnitte und Querschnitte von Zellulosefaser-Kristallitsträngen durch kristalline und parakristalline Bereiche (oben) und durch Zellulosemolekülketten (unten). Die Zwischenräume zwischen den Kristallitsträngen (rechts oben) sind etwa 10 Å breit

variabel, vielleicht elastisch ausweitbar sein. Die Schichtebenen-Abstände in den Kristalliten betragen etwa 8 Å bzw. 4 Å, wenn man die gegenseitige Durchdringung der Elementarzellen berücksichtigt. Zwischen den Zellulose-Ketten dürften sich Zwischenräume von etwa 1-3 Å ausbilden.

III. Über den Bau von mikromolekularen Komplexen

Es ist sehr viel Material zusammengebracht worden über die Größe bzw. den Wirkungsradius der Atome und einfachen Moleküle; aber über die Art und Größe der Teilchen und überhaupt über den Ordnungszustand in konzentrierteren Elektrolytlösungen, die ja meist bei Umsetzungen der Zellulose benutzt werden, war die Kenntnis aus Experiment und Berechnung bis zum Jahre 1950/51, als wir unsere Untersuchungen erneut aufnahmen, recht wenig umfangreich, zumal diese Zustände der mathematischen Erfassung schwer zugänglich sind. Erst ganz neuerdings konnte von Wicke und Eigen (5) der Radius der hydratisierten Alkaliionen in konzentrierteren Lösungen (bis 2 n) zu etwa 5—6 Å berechnet werden. Eine zusammenfassende Darstellung des ganz im Fluß befindlichen Fragenkomplexes ist noch nicht zu finden gewesen.

IV. Eigene Untersuchungen über viskosechemische Reaktionen und Zellulosequellung

Unsere eigenen Untersuchungen gingen von der technischen Erfahrung aus, daß eine Steigerung der Tauchlaugen-Konzentration auf 18 und 19 % NaOH zu einer Verbesserung, auf über 21 oder gar über 23 % NaOH zu einer katastrophalen Verschlechterung der Filtration führt (1) (Abb. 3). Die Zellulose selbst erwies sich dabei als nicht maßgebend, da auch die Reaktion NaOH-H_2O-CS_2 allein — also ohne Zellulose — in etwa 23 %iger NaOH-Lösung einen sehr starken Geschwindigkeitsrückgang zeigte. Wir stellten nun rechnerisch fest, daß in der 23,8 %igen Lauge die NaOH- und H_2O-Moleküle genau im Verhältnis 1 : 7 stehen, also dem höchsten NaOH-Hydrat entsprechend. Dann fanden wir durch eine selbst entwickelte titrimetrische Methode, daß bei dieser Konzentration die Löslichkeit von Äther, Butanol und damit auch Schwefelkohlenstoff aufhört, also kein sog. freies Wasser mehr vorhanden ist,

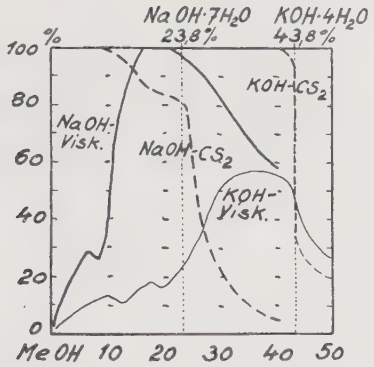


Abb. 3. Prozentuale Viskosierung von Alkalizellulose, aus Tauchlaugen mit Konzentrationen von 0 % bis 40 % bzw. 50 % MeOH hergestellt (NaOH-Visk. bzw. KOH-Visk.), und prozentuale Umsetzung von NaOH in Laugen von 0 % bis 40 % bzw. 50 % MeOH (NaOH $-CS_2$ bzw. KOH $-CS_2$) mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff

welches zur raschen Reaktion des Schwefelkohlenstoffs sowohl mit NaOH wie mit Natronzellulose erforderlich zu sein scheint. — Die genau entsprechenden Verhältnisse wurden bei der Reaktion des Schwefelkohlenstoffs mit Kalilaugen von 2 — 50 % gefunden, für die der Reaktionsumkehrpunkt bei 44 % lag, also bei der Konzentration, bei welcher KOH-Moleküle und H_2O-Moleküle im Verhältnis 1:4 stehen, dem höchsten KOH-Hydrat entsprechend (6). — Aber auch die Sauerstoff-Aufnahme der Alkalizellulose, also die Vorreife, erwies sich abhängig von dem Ordnungszustand in der Natronlauge: bereits nach alten Versuchen von Weltzien (7) zeigt die Sauerstoffaufnahme der Alkalizellulose ein ausgesprochenes Maximum bei 23,8 % (Abb. 4). Auch der Sauerstoff reagiert demnach wie der Schwefelkohlenstoff in erster Linie

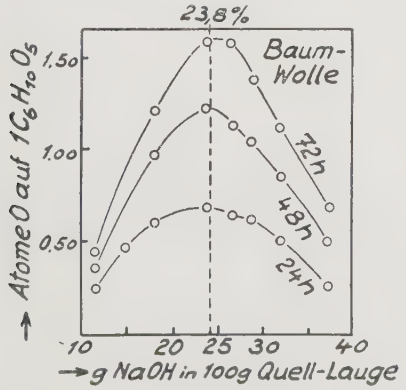


Abb. 4. Sauerstoff-Aufnahme von Alkalizellulosen, aus Tauchlaugen mit Konzentrationen von 12 bis 37 % NaOH hergestellt, bei der Vorreife von 24 — 48 — 72 Stunden (nach Weltzien und zum Tobel)

über die Lösungsphase im freien Wasser der Alkalihydroxydlösungen. Verschwindet dieses mit steigender Alkalihydroxyd-Konzentration, müssen sich Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff durch das immer stärker gebundene Hydratwasser immer mühsamer hindurchdrängen. — Neben diesen eigenen Versuchen über den Reaktionsmechanismus reagierender Dämpfe und Gase auf Zellulose im Laugenmedium verhalf zu einem guten Einblick in die Ordnungszustände von Elektrolytlösungen eine sehr eingehende Arbeit von Chédin (8) über Salpetersäure, etwas später, im Jahre 1952, veröffentlicht. Er verfolgte über den ganzen Konzentrationsbereich den Gehalt an freiem Wasser, an Ionen, an Dipolhydraten $HNO_3 \cdot 3H_2O$ u. $HNO_3 \cdot H_2O$ und an nicht-ionisiertem HNO_3 und fand eine eindeutige Beziehung zwischen dem Anteil an nicht-ionisiertem HNO_3 und der Bildung von Zellulosetrinitrat. Uns interessierte mehr der Gehalt an hydratisierten Dipolen (Abb. 5). Wir verfolgten die Quellung von Zellulose, und zwar die lineare Blattquellung, bei steigender HNO_3-Konzentration und fanden zwei deutliche Quellungsmaxima gerade bei den HNO_3-Konzentrationen, bei welchen die beiden Dipol-Hydrate ihr jeweiliges Häufigkeitsmaximum aufweisen. — Wir dehnten daraufhin die Quellungsreihen auf eine ganze Reihe anderer quellender Elektrolyt-Lösungen aus (Basen, Säuren, Salze) und fanden ähnliche Quellungsmaxima bei Konzentrationen, bei welchen Elektrolyt-Moleküle

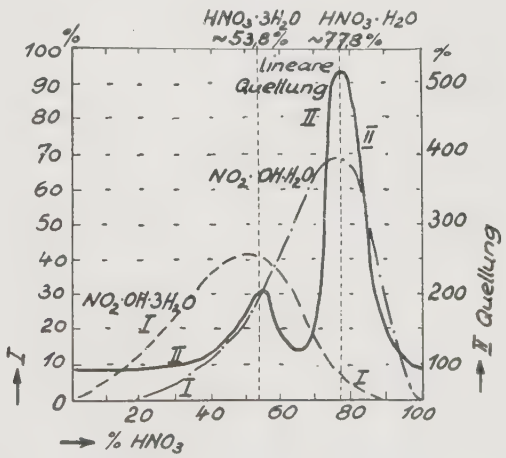


Abb. 5. Prozentualer Gehalt der Salpetersäure an den beiden hydratisierten Dipolen $HNO_3 \cdot 3\,H_2O$ und $HNO_3 \cdot H_2O$ (I, linke Ordinate) und lineare Blattquellung von Linters in Proz. (II, rechte Ordinate), beides bei Konzentrationen zwischen 0 und 100 % HNO_3

und Wasser-Moleküle im Verhältnis eines bekannten bzw. vermuteten Hydrates stehen (9) (Abb. 6). Daß aber dabei die Quellung von Zellulose nicht durch einfache Additionsverbindung zwischen Zellulose und dem jeweiligen Hydrat zustande kommt, wie Alf af Ekenstam (10) annahm, ergibt sich aus der Elektrolyt-Verarmung bei diesen Vorgängen, welche auf ein Freiwerden von stark kontrahiertem Hydratwasser hinweist. Möglicherweise hängt die Quellung überhaupt sehr eng mit solchen Hydratwasser-Expansionen bzw. -Explosionen zusammen. Es ist zu vermuten, daß z. B. die sog. Katalysatoren bei der Acetylierung (H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$, $ZnCl_2$) nichts anderes sind als Dipol-Hydrate, welche bei der Reaktion mit Zellulose Hydratwasser unter Expansion freisetzen und dadurch dem reaktionsträgen Essigsäureanhydrid den Weg in die Kristallite öffnen.

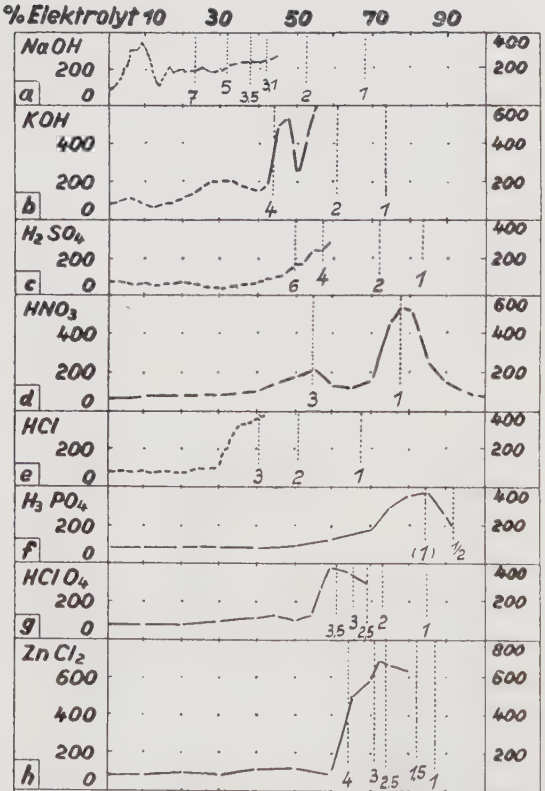


Abb. 6. Lineare Blattquellung von Linters in Lösungen von hydratbildenden Elektrolyten unter Zuordnung der Hydrate zu den Konzentrationen des jeweils entsprechenden Elektrolyt-Wasser-Verhältnisses

V. Ionen -und Dipol-Hydrate in Natronlaugen

Während also die Zusammenhänge zwischen Quellungsmaxima und Dipol-Hydraten in hochkonzentrierten Elektrolytlösungen ziemlich eindeutig sind, bedürfen die Quellungsmaxima bei niedrigeren Konzentrationen bes. von Natrium- und Kaliumhydroxyd einer anderen Deutung (Abb. 6). Hier wird es sich um Ionen-Hydrate als quellende Agenzien handeln. Wir versuchten nun, mit Hilfe der Gehaltsbestimmung an freiem Wasser die Anzahl der an ein Na-Ion gebundenen H_2O-Moleküle und daraus deren Größe ganz roh zu berechnen und fanden dabei eine Abnahme der 50—100 Hydratwasser-Moleküle bei unendlicher Verdünnung (z. B. nach Debye u. anderen) bis zu 7 H_2O-Molekülen bei 23,8 % NaOH, woraus sich eine Verringerung der Komplexgröße von etwa 17 Å auf 7 Å Durchmesser ebenfalls ganz roh berechnen läßt. Bei der maximal quellenden Lauge von 8—9 % NaOH errechnet sich ein Hydrat-Komplex-Durchmesser von 10 Å*), und das ist nun grade die Größenordnung, welche man in der Zellulosefaser für die Kristallitstrang-Zwischenräume gefunden hat. Es liegt also nahe, die hohe Quellung der Zellulose in 8—9 %iger Natronlauge gegenüber schwächeren Lösungen mit der dabei erreichten Eindringfähigkeit der mit abnehmender Konzentration kleiner werdenden hydratisierten Ionen-Komplexe in die Zwischenräume zwischen den Kristallitsträngen in Verbindung zu bringen. Bei weiter steigender Natriumhydroxyd-Konzentration nimmt die Quellung wegen sinkender Hydratisierung und damit Verkleinerung der in die Zwischenräume zwischen den Kristallitsträngen eindringenden Ionen-Komplexe ab; die Quellung geht

*) Wir berechneten z. B. die Zusammensetzung und den Rauminhalt des in 8%iger Natronlauge wahrscheinlich vorherrschenden $NaOH$-H_2O-Komplexes in folgender Weise: Vom Volumen der Lösung brachten wir den nach der sog. Aussalzmethode mit Äthyläther festgestellten Gehalt an freiem Wasser (ca. 18 Volumen-Prozente) in Abzug und berechneten, wieviel Mole von gebundenem Wasser auf 1 Mol NaOH entfallen; das Verhältnis entspricht einem fiktiven Hydrat $NaOH \cdot 21\ H_2O$ mit dem Mol-Gewicht 418. Mittels der Loschmidtschen Zahl errechnet sich für einen solchen Molekül-Komplex ein Rauminhalt von 626 Å³, was einem Kugeldurchmesser von 10,6 Å entsprechen würde. — Es ist dabei nicht berücksichtigt, wie sich diese 21 Mole H_2O auf Anion und Kation verteilen, wie Anion und Kation aneinander gebunden sind und wie dieser Komplex mit der Zellulose reagiert.

etwas zurück, es steigt aber das Eindringvermögen der immer hydratwasserärmeren Komplexe in die parakristallinen Lockerbereiche und von dort aus in die Kristallit-Schichtebenen, so daß die Umwandlung des nativen Zellulose-Gitters in das NaCell-I-Gitter bis zur vollständigen Umsetzung bei etwa 14 Gew. % NaOH fortschreitet. Vielleicht sind es bereits Dipol-Komplexe mit 7 H_2O, welche die NaCell I-Verbindung $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot 3\ H_2O$ herbeiführen. Es ist ebenso offen, ob die NaCell II, welche etwa ab 20 gew. %iger Natronlauge zu entstehen beginnt, durch Reaktion der Zellulose mit dem Dipol-Hydrat $NaOH \cdot 5\ H_2O$ zustande kommt, bei dessen maximaler Ausbildung in 30 — 31 %iger Lauge die Ausbildung des NaCell II-Gitters seine Vollendung erfährt. Die hohe Quellung und die Verätherungsfähigkeit bei konzentriertesten Laugen (über 38 %) dürfte sicherlich auf die Wirksamkeit von Dipol-Hydraten mit 3,5 bzw. 3,1 bzw. 2 H_2O mit Häufigkeitsmaxima bei 39 bzw. 41 bzw. 53 %iger Lösung zurückzuführen sein. — Ähnliche Verhältnisse werden bei Kaliumhydroxyd-Lösungen vorliegen.

Daß unsere Berechnungsweise der Größe von Hydrat-Komplexen mäßig konzentrierter Laugen zu nicht ganz abwegigen Werten führte, ergibt sich aus neuesten bereits erwähnten Arbeiten von Wicke und Eigen (5), welche mit einer sinngemäß weiterentwickelten Boltzmann-Formel den Radius von hydratisierten Ionen bei solchen Konzentrationen (etwa 2 n) zu 5 —6 Å berechneten, den Durchmesser also zu 10 —12 Å, Werte, welche mit unseren ad hoc-Berechnungen (über die Loschmidtsche Zahl) ebenfalls erhalten werden.

VI. Zwischenräume in den parakristallinen und kristallinen Bereichen der Zellulose-Kristallitstränge

Die Unterschiede im Bau der parakristallinen und kristallinen Bereiche sind noch weitgehend unbekannt. Die Makromoleküle durchziehen beide Bereiche, sind im kristallinen Bereich einheitlich zu sog. Schichtgittern geordnet und deshalb röntgenographisch wirksam. In den parakristallinen Bereichen ist die Ordnung mehr oder weniger verringert. Die etwas geringere Dichte läßt erwarten, daß teilweise größere Lücken vorhanden sind als in den Kristalliten. Wie sie zustande kommen, ist noch unklar. Vielleicht sind die Ebenen der Glukopyranoseringe gegeneinander verdreht, vielleicht wechseln sie ihre Form (Wannenform in Sesselform), so daß diese Bereiche stellenweise dichter und stellenweise sperriger aufgebaut sind, ganz nach der jeweiligen Lage benachbarter Ketten; jedenfalls sind die parakristallinen Bereiche für größere Moleküle bzw. Komplexe zugänglicher als die kristallinen, ohne daß die Zahl der Molekülketten merklich verringert ist. So z. B. können hydratisierte NaOH-Komplexe von 7 —9 Å Durchmesser — wahrscheinlich aber erst nach und unter Ausweitung der Räume und unter Abgabe von Hydratwasser — eindringen und von hier aus sich zwischen die Schichtebenen der Kristallite drängen. Dabei entsteht z. B. bei der NaCell I-Bildung eine Aufweitung um 4,6 —4,7Å, was einen weiteren Anhaltspunkt für die Größe der reagierenden Komplexe bietet. Der $NaOH \cdot 3\ H_2O$-Komplex, den Heß in das NaCell I-Gitter eingebaut findet, und der in etwa 42 %iger Lauge vorherrschen dürfte, hat nach unseren Berechnungen einen Kugeldurchmesser von 6,0 Å; die Gitteraufweitung um 4,6 —4,7 Å stimmt mit der Annahme einer schwach gestreckten Gestalt für solche Dipol-Hydrate überein.

VII. Allgemeine Zusammenhänge bei Reaktionen zwischen Kolloiden und mikromolekularen Komplexen

Es bestehen aber noch weitere Möglichkeiten von Zusammenhängen zwischen Kolloiden und Komplexen mikromolekularer Größenordnung. Welche Beachtung man den Ordnungszuständen besonders in Flüssigkeiten und Lösungen schenken sollte, ergibt sich aus dem Hinweis auf die Temperaturabhängigkeit von Kolloid-Quellungen z. B. schon in Wasser. Die höhere Quellung bei tiefen Temperaturen kann in sehr engem Zusammenhang stehen mit dem erhöhten Gehalt des kalten Wassers an großvolumigen Achter- und Vierer-Assoziaten (nach Eucken (11)) und anderseits mit dem Übergang der Wassermoleküle aus der lockeren Tridymit-Struktur in die dichtere Quarzit-Struktur. Auch die Ordnungszustände in den organischen Lösungsmitteln dürften in ähnlicher Weise auf die Quellung und die Lösung von Zellulosederivaten einen großen Einfluß ausüben. Parallelerscheinungen bei Eiweißfasern, Polyamidfasern und anderen festen quellbaren Kolloiden konnte von unserer Seite noch nicht nachgegangen werden, sind aber

geplant; es sei hier nur auf die Konzentrationsabhängigkeit der Gewebezellen-Quellung in Salzsäure hingewiesen und auf die spezifische bakterizide Wirksamkeit des Äthanol-Hydrates $C_2H_5OH \cdot H_2O$ mit seinem Häufigkeitsmaximum bei 72 gew.% — bzw. 77 vol.%iger Äthanol-Lösung in Wasser. Ebenso könnte die Frage der mit der Temperatur teils fallenden, teils steigenden Löslichkeit organischer Flüssigkeiten in Wasser von diesem Gesichtspunkt der mit der Temperatur wechselnden H_2O-Assoziate mit spezifischer Anlagerungsfähigkeit an die verschiedenen Organica eine neue Beantwortung erfahren.

Aber auch die Verknüpfung des Gesichtspunktes der Zugänglichkeit mit seiner Umkehrung, also mit dem der „Ausgänglichkeit", kann neue Deutungsmöglichkeiten kolloidchemischer Vorgänge schaffen. Es sei auf die Aufschließung des Holzes mit Bisulfit-Lösungen hingewiesen, bei welchem die Zellulose erst angegriffen wird, wenn die kolloiden, makromolekularen Begleiter entfernt sind. Man kann den Vorgang vielleicht so deuten, daß der Hauptbegleiter, das Lignin, die Zugänge zu den lockeren parakristallinen Bereichen der Zellulose-Kristallitstränge dem hydrolysierenden Agens versperrt, und daß erst nach Umsetzung und genügendem Abbau diese Lignin-Komplexe weitgehend aus den empfindlichen Bereichen der Zellulosefaser heraus dialysiert sein müssen, ehe diese dem hydrolysierenden Agens zugänglich sind.

Wie der Untertitel der Veröffentlichung bereits andeutet — „die Kolloidik und eine noch vernachlässigte Dimension" —, scheint uns in der bisherigen Behandlung kolloider Systeme, zumindest der festen Faser-Kolloide, noch eine Lücke vorhanden zu sein, nämlich die noch mangelnde Einbeziehung der Zwischenraum-Dimensionen zwischen den Aufbau-Elementen der kolloiden Gebilde und der Dimension von reagierenden Ionen-, Dipol- und Molekül-Komplexen in die Deutungsweise der Reaktionen von organischen Kolloiden.

In der „Welt der (nicht mehr!) vernachlässigten Dimensionen" (12) mit ihren Kolloid-Teilchengrößen zwischen 10 Å und 1000 Å wird voraussichtlich die Dimension der Lückenweiten in den Kolloiden und die Dimension der Agens-Teilchengrößen mit Werten zwischen etwa 3 und 15 Å mehr Beachtung finden, zumal wenn die Kenntnis dieser mikromolekularen Komplexe immer weiter zunimmt.

Vielleicht kann sich die Zelluloseforschung ihrerseits für die Hilfe der Nachbarwissenschaften erkenntlich zeigen, indem sie die Zellulosefaser als Schublehre für reagierende und vielleicht auch für nichtreagierende Molekül-, Dipol- und Ionen-Komplexe zur Verfügung stellt.

Zusammenfassung

1. Neben der chemischen Affinität des Zellulosemoleküls, dem makromolekularen Aufbau, der übermolekularen und der Bio-Struktur der Zellulosefaser ist bei der Deutung der Zellulose-Reaktionen auch die Zustandsform des anderen reagierenden Agens zu berücksichtigen: der Moleküle, der Dipole und der Ionen mit und ohne Hydratwasser-Bindung im festen, im Schmelz-, Lösungs-, Dampf- oder Gas-Zustand.

2. Aus dem Bereich der Viskose-Chemie werden Beispiele gebracht, welche zeigen, daß sowohl die Vorreife (Oxydation mit Sauerstoff im alkalischen Medium unter Kettenspaltung) wie die Sulfidierung (Xanthogenierung der Alkalizellulose) in ihrer Geschwindigkeit eindeutig vom Vorhandensein von freiem Wasser in der anwesenden Alkalihydroxyd-Lösung abhängig ist.

3. Die Quellung der Zellulose (lineare Blattquellung) in hochkonzentrierten Elektrolytlösungen steht eindeutig im Zusammenhang mit den Häufigkeitsmaxima der verschiedensten reagierenden Elektrolyt-Hydrate (Dipol-Hydrate von Basen, Säuren, Salzen).

4. In Alkalihydroxyd-Lösungen von mäßiger Konzentration, in denen wohl Ionen-Hydrate überwiegen, scheint die Größe der Ionenhydrat-Komplexe deren Eindringfähigkeit in die Zwischenräume zwischen den Kristallitsträngen von etwa 10 Å Weite zu bestimmen.

5. Je nach chemischer Affinität und Hydratisierungsart sind für das Eindringen in die parakristallinen Bereiche anscheinend erst Komplexe unter 10 Å fähig, in die kristallinen Bereiche unter 8 Å.

6. Dipol-Hydrate von Säuren und Salzen ermöglichen wahrscheinlich wegen ihrer Aufweitungsfähigkeit für die kristallinen Bereiche der Zellulose dem reaktionsträgen acetylierenden Essigsäureanhydrid die permutoide Veresterung der Zellulose (sog. Katalysatoren).

7. Es deuten sich noch auf verschiedenen Gebieten Zusammenhänge zwischen kolloiden und mikromolekularen Komplexen an: hydrophile Kolloide und Wasser-Assoziate, organophile Kolloide und organische Lösungsmittel-Solvate, Eiweißkolloide und Hydrate von Basen, Säuren und Alkoholen. Neben der Zugänglichkeit spielt bei kolloidchemischen Trennungsvorgängen (z. B. Holzaufschluß) wahrscheinlich auch die „Ausgänglichkeit" von Zwischenprodukten aus dem Fasersystem eine Rolle.

8. In der Kolloidik mit ihren Teilchengrößen zwischen etwa 10 und 1000 Å wird die Dimension der Teilchenzwischenräume (etwa 3—15 Å) steigende Bedeutung gewinnen im Gleichschritt mit der Entwicklung unserer Kenntnisse von Art, Größe, Struktur und Häufigkeit der mikromolekularen Komplexe, welche zu Reaktionen mit den Kolloiden imstande sind.

Literatur

1) Bartunek, R., Angew. Chem. **63**, 483 (1951); Papier **6**, 356 (1952); **7**, 153 (1953).
2) Rånby, B. G. und E. Ribi, Experientia **6**, 12 (1950); B. G. Rånby, Fine Structure and Reactions of native Cellulose (Stockholm 1952); S. a. A. Frey-Wyßling, K. Mühlethaler und R. W. G. Wyckoff, Experientia **4**, 475 (1948); E. Ribi, Ark. Kemi **2**, 551 (1951).
3) Jörgensen, L., Acta Chem. Scand. **4**, 658 (1950); E. Heuer und L. Jörgensen, Tappi **34**, 57 (1951).
4) Frey-Wißling, A., Protoplasma **27**, 372 (1937).
5) Wicke, E., Vortrag Stockholm 1953 (Abstracts of Papers S. 55); s. a. E. Wicke und M. Eigen, Z. Elektrochem. **57**, 319 (1953).
6) Bartunek, R., Papier **6**, 356 (1952).
7) Weltzien, W. und G. zum Tobel, Ber. **60**, 2024 (1927).
8) Chédin, J., Kolloid-Z. **125**, 65 (1952).
9) Bartunek, R., Papier **7**, 153 (1953).
10) Ekenstam, A. v., Ber. **69**, 549 (1936).
11) Eucken, A., Nachr. Wiss., Göttingen math. phys. Kl. **1946**, 30; Z. Elektrochem. **32**, 255 (1948).
12) Ostwald, Wo., Die Welt der vernachlässigten Dimensionen (Dresden und Leipzig 1914).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Estimation of Heterogeneity from Diffusion Measurements

By G. Herdan

Lecturer in Statistics, University of Bristol

(Eingegangen am 12. Oktober 1953)

For estimating heterogeneity from diffusion measurements by the refractive index gradient method, Charlwood (1) uses the relation

$$\sigma(D)/D_{2,0} = \sqrt{\left\{\frac{\Sigma\alpha_i D_i^2}{\Sigma\alpha_i D_i} / \Sigma\alpha_i D_i - 1\right\}} = \sqrt{\{D_{4,2}/D_{2,0} - 1\}} \qquad [1]$$

where D_i is the diffusion constant for the weight fraction α_i (in the sense of probability density), and $\sigma(D)$ the standard deviation of D_i. This is an adaptation of the fundamental relation (2) between the ratio of averages of different order and the standard deviation

$$\begin{aligned} \sigma^2(x) &= x_z\, x_w - x_w^2\,, \\ \sigma^2(x)/x_w^2 &= x_z/x_w - 1, \end{aligned} \qquad [2]$$

where $\sigma(x)$ is the standard deviation of the weight distribution, and x_w, x_z are the weight and z-mean, respectively, of the variate x.

If $\sigma(D)/D_{2,0}$ is small and the experimental and observational errors in the determination of $D_{4,2}$ and $D_{2,0}$ great, the estimate of σ obtained from [1] may not be fully reliable (1), and we would, for the purpose of estimating heterogeneity, have to fall back on the ratio of the averages of lower order, $D_{2,0}/D_A$. This ratio is considered by both Gralén (3) and Charlwood (1) as affording only a qualitative or semi-quantitative estimate of heterogeneity, in the sense that a greater $D_{2,0}/D_A$ indicates a greater dispersion.

The very condition, however, which renders the estimate by [1] less reliable, viz., the smallness of $\sigma/D_{2,0}$, makes it possible to obtain from $D_{2,0}$ and D_A a *fully*-quantitative measure of heterogeneity since under that condition the difference $D_{2,0} - D_A$ turns out to be a good estimate of $\sigma^2(\sqrt{D})$.

We first note that $\sqrt{D}_A = \dfrac{1}{\Sigma\alpha_i/\sqrt{D_i}}$ is the harmonic mean of the weight distribution of $\sqrt{D}$.

Next we write the standard deviation of $\sqrt{D}$, as

$$\sigma^2(\sqrt{D}) = \Sigma\alpha_i D_i - [\Sigma\alpha_i \sqrt{D_i}]^2 \qquad [3]$$

Unless the distribution of the D_i is known in detail — in which case we could, of course, calculate the standard deviation of D_i directly — we do not know $\Sigma\alpha_i\sqrt{D_i}$, since it cannot be obtained by the refractive index gradient method. Under certain conditions, however, it will make no appreciable difference if the harmonic mean is used in place of the arithmetic mean. The harmonic mean is always lower (except in the trivial case of all values of the variate being identical) than the arithmetic mean, the amount of difference depending largely upon the magnitude of the dispersion relatively to the magnitude of the mean. It follows that for small $\sigma(D)/D_{2,0}$, and therefore also small $\dfrac{\sigma(\sqrt{D})}{D_A}$, the difference between $\Sigma\alpha_i\sqrt{D_i}$ and $\dfrac{1}{\Sigma\alpha_i/\sqrt{D_i}}$ will be small, and that in such cases the substitution of the harmonic mean for the arithmetic mean will make no appreciable difference.

Substituting, therefore, $\dfrac{1}{\Sigma\alpha_i/\sqrt{D_i}}$ for $\Sigma\alpha_i\sqrt{D_i}$, we arrive at the inequality

$$\sigma^2(\sqrt{D}) \ll \Sigma\alpha_i D_i - \left[\frac{1}{\Sigma\alpha_i/\sqrt{D_i}}\right]^2 = D_{2,0} - D_A; \qquad [4]$$

In words: the variance of the square root of the diffusion constant can never exceed the difference between the weight mean and area mean of the diffusion constant; Dividing through by D_A we get

$$\frac{\sigma^2 (\sqrt{D})}{D_A} \leqslant D_{2,0}/D_A - 1; \qquad [4a]$$

In words: the variance of the relative fluctuation of the square root of the diffusion constant can never exceed the ratio of weight to area mean minus unity.

The smaller $\sigma (D)/D_{2,0}$, the better will be the estimate of heterogeneity, in terms of $\sigma (\sqrt{D})$, which we obtain from equations [4].

References

1) Charlwood, P. H., J. Phys. Chem. **57**, 125 (1953).
2) Herdan, G., Small Particle Statistics, **52**, 53, 358, (Amsterdam 1953).
3) Gralén, N., Inaugural Dissertation (Uppsala 1944); Kolloid-Z. **95**, 88 (1941).

From Chemical Examiner's Research Laboratory, Agra, India

A new paper Chromatographic technique for the detection and identification of Inorganic ions

By Swarup Narain Tewari

(Eingegangen am 15. Oktober 1953)

There are some known methods (1, 2, 3, 4) in literature for the detection of cations and anions in paper chromatography. The present paper deals with a new method which requires the solvent to ascend on a paper strip and then to irrigate some horizontal paper strips fixed at right angles at various heights in the vertical strip. The mixture of ions on meeting the first horizontal strip separates into its components and all the different ions are chromatographed on both the sides of the horizontal strip. The solvent front on moving up meets another strip and on it, fixes few more ions. When solvent front crosses all the horizontal strips, the strips are dried and sprayed with a suitable reagent and different cations are seen to occupy places on separate strips. All the ions of the mixture are chromatographed on the first (from the bottom) strip. The number of ions chromatographed become less and less in successive strips, so much so, that the last strip contains only one ion on it.

The advantage of the method is, that even the traces of the elements can be chromatographed in various strips fixed horizontally, and there is no overlapping of the zones. The strips also provide a good facility for the quantitative estimation of various ions. The apparatus is same as used for the ascending technique. Chromatograms can be prepared at various temperatures using a very small quantity of the solvent for the irrigation of the paper strips.

The results obtained for the separation of mixtures of Cu—Co—Ni; Hg (us)— Pb — Ag; Cu — Pb — Bi — Hg (ic) and As — Sb — Sn gave excellent results; some of which are tabulated below:

Ions	Rf value	Ions	Rf values
Cu ++	0,61	Cu ++	0,15
Ni ++	0,92	Pb ++	0,31
Co ++	0,98	Bi +++	0,62
Pb ++	0,40	Hg ++ (ic)	0,84
Ag +	0,54	As +++	0,64
Hg ++ (us)	0,72	Sb +++	0,80
		Sn ++	0,98

The Rf. values determined were perfectly in accord with those obtained by other well known methods. The sharpness of the zones was well marked and characteristic. The effect of different organic solvents, temperature, concentration, previous treatment of the paper strips with various electrolytes and various other factors which can determine the real nature of the chromatographic technique are in the course of study and will form the subject matter of further communication.

The author wishes to express his thanks to Dr. M. G. Chakravarty, Ph. D. (London) FRIC., D.I.C., Professor of Biochemistry, Medical College, Agra, for his keen interest in the work and helpful suggestions.

Summary

A new method for the chromatographic separation of cations and anions on paper is suggested. It consists in using the ascending technique of solvent flow on the paper strip, with a modification of fixing several horizontal strips at equidistant places from the bottom. It was tested for solutions containing Cu, Co and Ni; Pb, Ag and Hg (us); Cu, Pb, Bi and Hg (ic) and As, Sb and Sn. The results were in perfect accord with those given by other methods. The chromatograms gave clear and sharp bands on all the strips. The advantages are simplicity, compactness of apparatus, clear bands and reproducibility of results.

Zusammenfassung

Eine neue Methode für papierchromatographische Trennung von Kationen und Anionen wird beschrieben. Sie besteht in Anwendung der Aufstiegsmethode in einem Papierstreifen mit der Modifikation, daß in äquidistanten Abständen horizontale Streifen angebracht sind. Sie wurde zur Trennung von Lösungen mit verschiedensten Ionen ausprobiert. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit denen aus anderen Methoden. Die Chromatogramme geben klare und scharfe Banden auf allen Streifen. Vorteile des Verfahrens sind Einfachheit, geringer apparativer Aufwand, scharfe Banden und gute Reproduzierbarkeit.

References

1) Lederer, M., Analyt. Chim. Acta, **2**, 261 (1948).
2) Rosebeck, S., Chem. Weekbl., **46**, 813 (1950).
3) Rutter, L., Analyst., **75**, 37 (1950).
4) Pollard, F. H. and McOmie, J. F. W., Endeavour **10**, 213 (1951).

Tagungsberichte

Tagung der Arbeitsgemeinschaft für Schwebstofftechnik im Physikalischen Institut der Universität Mainz vom 17. bis 19. 10. 1953

Von J. L. v. Eichborn

Landmaschineninstitut Univ. Göttingen (Dir. Prof. Dr. K. Gallwitz)

(Eingegangen am 3. November 1953

Die im vorigen Jahr gegründete Arbeitsgemeinschaft hielt unter der Leitung von H. Klumb, Mainz (Dir. des Physikal. Inst.) ihre zweite Arbeitstagung ab. In Vorträgen und Diskussionen trafen sich Physiker, Chemiker, Meteorologen, Zerstäubungs- und Staubingenieure, Bergleute, Mediziner und Landwirte unter dem Zeichen der „Aerosologie“[1]).

Im folgenden sind die behandelten Themen gruppenweise zusammengefaßt, unter den Begriffen „Herstellung und Messung“, „Allgemeine Eigenschaften“, „Anwendung und Vorkommen“ von Aerosolen.

Herstellung, Messung

Ein Team von Fachleuten sprach über Preßgaszerstäubung (Klumb, Turk-Karlsruhe), Flüssigkeitshochdruckzerstäubung (Ronge, Turk-Karlsruhe), Zentrifugalzerstäubung (Klumb-Mainz), thermische und reaktive Darstellung von Nebeln und Rauchen (Stoltzenberg-Hamburg). Die moderne elektrische Zerstäubung wurde als fünftes Verfahren der Herstellung erwähnt. Zur Gewinnung hochdispersen Nebels bieten Preßgasdüsen immer eine mehr oder weniger wirksame Kombination mit einem Sichter, welcher gröbere Teilchen zurückhält. In der Regel erfordern die großen Gasdurchflüsse großen Sichtraum. Das ist nicht der Fall bei neu entwickelten „Unterflüssigkeitsdüsen“ (Klumb), bei denen ein Preßluftstrahl in die zu zerstäubende Flüssigkeit eingeleitet wird, welche selbst als Sichter wirkt. In der Zerstäubungstrocknung, wo infolge der konzentrierten Lösungen, die zu Teilchengrößen nicht unter 5 μ zerstäubt werden sollen, leicht Verstopfungen eintreten, haben sich nunmehr (Turk) Zweistoffdüsen mit zentraler Flüssigkeits- und konzentrisch, tangentialer Preßluftzufuhr bewährt.

„Stoffunabhängig“ arbeiten auch die Flüssigkeitshochdruckdüsen, welche bei gleichen Überdrücken (2...10 atü) jedoch nur 2 bis 6000-fache Oberflächenvergrößerung, statt rd. 15000-facher mit Zweistoffdüsen erreichen. Dieselölspritzpumpen setzen die zu zerstäubende Flüssigkeit unter Drucke bis zu 500 atü. Für Fälle, wo Nebelwolken längere Strecken, z. B. im Bergwerk entlang geblasen werden sollen, wurde von Ronge ein Hochdruckzerstäuber für Vernebelung von 12 l/h Flüssigkeit entwickelt.

Bei Zentrifugalzerstäubern steigt der Dispersitätsgrad mit Umdrehungszahl und Radius des Rotors, von welchem die Flüssigkeit absprüht. Mit Luftlagerung nach dem Prinzip der aerodynamischen Aufhängung (Huguenot-Henriot), hat man in England technisch bis 50000 U/min erreicht (Modell im Physikal. Inst. Mainz 72000 U/min). Nachteil ist, daß Unwuchten peinlich stören, was der Ausführungsform des Rotors Grenzen setzt. Das ist vermieden bei neuen kugelgelagerten Zerstäubern mit knickbarer Rotationsachse. Mit Rotordurchmessern von 5 cm erreichte Holtschmidt-Augsburg bis zu 100000 U/min bei dieser Konstruktion.

Die Nebel und Rauche aus Destillationen und Gasreaktionen nach H. Stoltzenberg-Hamburg werden in beliebiger Dichte, weiß und farbig hergestellt, sowie mit verschiedenen Teilchendichten. Solche hoher Dichte wie Metallsalzsuspensionen sind z. B. für Frostschutzzwecke im Pflanzenbau wertvoll. Kennzeichnend ist der Zusatz von „Bläserchemikalien“, welche durch Gasentwicklung dafür sorgen, daß temperaturempfindliche Stoffe rasch aus den heißen Entstehungszonen des Aerosols entfernt werden.

In der Diskussion wies Bangert-Lübeck auf die unterschiedlichen Anforderungen an die Verwendung künstlicher Aerosole hin, welche vom technisch-rationellen Standpunkt jeder Erzeugungsart eigentümliche Überlegenheit in speziellen Fällen verleiht. Zur geräuschlosen thermischen Erzeugung gehört die Verdampfung im Heißluftstrom, z. B. von Glykolen zur Raumluftdesinfektion. Hierfür kommt es darauf an, die Bakterien in der Luft zu umhüllen, im Unterschied etwa zur Versprühung von Insektiziden (Kranz-München). Die aus Lösung in druckverflüssigtem Freon (Dichlorfluormethan u. ä.) nach dessen Entspannung entstehenden Nebel, bisher nur in den USA stark verbreitet, sollten als Ergänzung zu den Heißnebeln (Kondensation und Reaktion) deshalb Beachtung finden, weil das Trägergas, im Augenblick der Nebelentstehung kälter als die umgebende Luft den Nebel zum rascheren Absetzen am gewünschten Wirkungsort (z. B. Pflanzenschutz) bringen kann.

Besondere Probleme bei der Zerstäubung für flammenphotometrische Analysen ergeben sich nach Hermann-Gießen aus dem zu fordernden hohen Grad an Gleichmäßigkeit, geringem Einfluß von Konzentrations- und Oberflächentensions-Schwankungen und (bei biologischen Substanzen) geringem Mengenbedarf. Direktes Einstäuben in die Flamme erbrachte 100-fache Leuchtintensität. Zur Unabhängigkeit der Flüssigkeitszufuhr vom Einblasstrom sollten nach Klumb anstelle bisher üblicher Preßgasdüsen handliche Zentrifugalzerstäuber treten.

Über optische Methoden zur Bestimmung der Größenverteilung gab Volz-Mainz eine Übersicht. Die Extinktion einfallenden Lichtes durch Zerstreuung ist nur im Gebiet der Lichtwellenlängen (λ) vergleichbaren Teilchenradien (r) markant von r abhängig. Gaußsche Größenverteilung liefert ähnliche Funktion des Extinktionskoeffizienten vom Verhältnis r/λ wie monodisperse Areosole, die sich durch Farbigkeit auszeichnen. Größenverteilung nach einer Potenzfunktion $\Delta N/\Delta lg\, r = r^{-\nu}$ (natürliches Aerosol nach Junge) liefert in gewissen Grenzen eine Potenzfunktion von λ, deren Exponent $\alpha = \nu - 2$. Messung der Winkelabhängigkeit des Streulichtes („Streufunktion“) läßt Aussagen im Teilchenbereich 0,1...20 μ zu. Insbesondere ergibt die Winkelabhängigkeit des Verhältnisses der Streulichtintensität zweier Wellenlängen („Farbwert-

[1]) Ein Tagungsbericht vorwiegend aus medizinischer Sicht erscheint in der Z. Aerosolforsch.

funktion") den Exponenten ν einer Größenverteilung und seine Änderung mit r. Wenn die Streufunktionen für bestimmte r-Werte nach Annahme einer Verteilungsfunktion überlagert werden, kann man aus dem Vergleich mit Messungen an polydispersem Aerosol auf dessen Verteilung schließen. Zur Erfassung von Halbmessern $> 1\ \mu$ sind Streuwinkel $< 3°$ zu untersuchen. Bei Teilchen-Agglomeraten ist noch unklar, was als Lichtbrechzahl, welche die Absolutwerte der Streufunktion stark beeinflußt, anzusetzen ist.

H. Berghaus-Mainz teilte als Ergebnis prinzipieller Rechnungen über Wendelrohr-Zentrifugalabscheider mit, daß dem Abscheidungsgrad einer Teilchengrößengruppe vom Volumen des Abscheiders eine obere Grenze gesetzt ist. Mit tragbaren Abmessungen können auf 10% des Laufweges 20μ-Teilchen abgeschieden werden; zur restlosen Ausscheidung bis Teilchengrößen $> 7\ \mu$ sind solche Abscheider empfehlenswert.

Steiger-Mainz hat Teilchengrößenverteilungen gemessen; an der Klumbschen und der Rongeschen Düse, zwischen 0,75 und 12 μ mit Konimeter nach Junge, dessen Luftdurchfluß auf die Konzentration so eingestellt werden kann, daß immer etwa absolut gleiche Teilchenzahl (auf Glasplatten mit Zaponlack) erfaßt wird. Durch rasche Periodenfolge der Aufnahmeblitze werden auch rasch fallende Teilchen bis 12 μ mit der Millikan-Fallkammer erfaßt, welche im übrigen für feine Teilchen bis zu einer durch die Lichtempfindlichkeit des Photofilmes gegebenen unteren Grenze von 0,2 μ benutzt wird (Hg-Höchstdrucklampe 20000 Stilb, 1/15 sec Blitzdauer). Nach Klumb ist ein Universal-Abscheidungsmeßgerät in Entwicklung, welches Anwendung des Schwerefeldes, eines elektrischen Feldes oder Temperaturgefälles nach Wahl ermöglicht.

Allgemeine Eigenschaften

H. Cauer-Bochum sprach an Hand aktueller Klima- und Staubprobleme über chemisch-physikalische Eigenschaften künstlicher und natürlicher Aerosole. Für die Kondensation von Wasserdampf schreibt Cauer Mehrfachmolekülen ionogener Stoffe, wie z. B. von HCl (2...8 Moleküle) eine ausschlaggebende Rolle zu. In extrem kernfreier Luft findet auch bei 100 % relativer Feuchte nicht einmal an (polierten) Metallflächen Kondensation statt (Herbert Mayer-Clausthal). Ob die als „Keime von Kondensationskernen" wirkenden Mehrfachmoleküle bereits H_2O-Brücken enthalten (vgl. CO_2—H_2O-Schichten nach Stetter und Wagner, Diskussion zum Vortrag Eichborn), bleibt Vermutung. Erst wenn Milliarden H_2O-Moleküle zusammentreten, wird Nebel sichtbar. Bei Erhöhung der relativen Feuchte in HCl-haltiger Luft tritt er auffallend plötzlich auf. Dieser Effekt spielt möglicherweise eine Rolle, wenn NaCl-Zusatz künstlichen Wassernebel im Bergwerk fähig macht, Kohlenstaub zu benetzen. Hierfür zieht Cauer wiederholte Erfahrungen an Salinen, Meeresschiffen und -küsten heran, wo Salzwasser versprüht. Neben eigenen Beobachtungen liegen auch solche anderer Forscher vor, wonach z. B. das Verhältnis der Ionenkonzentrationen $[Na^+]/[Cl^-]$ und $[Mg^{++}]/[Cl^-]$, das im Meereswasser konstant ist, in von Salzwassersprühs durchsetzter Meeresluft gestört wird. Nimmt man solche Entmischungseffekte auch im künstlichen Salzwassernebel an, so könnten etwa am C-Staub bevorzugt adsorbierte Cl^--Ionen dort HCl-Kondensationskeime bilden, so daß die scheinbare „Benetzung" sich über eine kolloide Dampfstase von HCl („Stase" nach Wo. Ostwald (1)) abwickeln würde. In der Diskussion erinnerte Stetter-Wien an mechanische Dissoziation von Karbonaten. Bangert wies auf Ostwalds Konzeption von polar kristallisierten „Kleinstkörpern", welche kein 1:1-Verhältnis ihrer Ionenanzahlen mehr ausbilden könnten. Soweit die Teilchen noch flüssig sind (vgl. Diskussion zu Hasemann) und in ihnen die Salze ohnehin dissoziiert, ist (nach Eichborn und Cauer) im Sinne des Lenardeffektes durch Absplittern unipolarer Lagen von Oberflächendoppelschichten eine ungleiche Aufteilung der Ionen beider Vorzeichen auf größere und feinste Tröpfchen wahrscheinlich.

Hasemann-Mainz trug über Größe und Ladung von NaCl-Lösungs-Aerosol-Teilchen der Radien 0,2...2μ in Millikanscher Fallkammer (Vortrag Steiger) vor; größere Teilchen wurden ausgesichtet. Herstellung: Druckluft- und Zentrifugalbestäuber. Beladung: Spitzenentladung bei 15kV. Die durchschnittliche Teilchengröße nahm mit der Konzentration der Lösung zu. Durch Prallflächen mit federnden Metallzungen ließ sie sich verfeinern. Zusatz von „Pril" hatte keinen Einfluß. Etwa 30% der Tröpfchen hatten spontane elektrische Ladung, deren Größe mit bis zu 12 Elementarladungen beobachtet wurde. Negativ geladene Teilchen überwogen um 10...15 %. Bei künstlicher Beladung bis 30-fach größere Ladungen; noch höhere mit Zusatz von HCl oder NaOH. Im Verlaufe von mehr als 5 min keine Zunahme der Teilchengröße (durch Koagulation). Herrmann in der Diskussion: „Netzmittel"-zusatz ergibt bei Flammenphotometern höhere Lichtintensität, demnach höhere Massenkonzentration des Nebels. Klumb: Möglicherweise erhöhen solche Mittel nur die Ausbeute, nicht die Dispersität der Zerstäubung. Eichborn: „Pril" ist als „Netzmittel" entwickelt. Zur bloßen Herabsetzung der Oberflächentension wären „Schaummittel" am zweckmäßigsten. Kranz: Mit Laurylsulfat beträchtliche Steigerung des Dispersitätsgrades gemessen. Bisa mit Berghaus: Erhebliche Einengung des Größenspektrums von Nebeln; Wallman und Blyth (Mitteilung Turk) breiteres Kornband (im Bereich der Sprühs für Zerstäubungstrocknung) mit oberflächenaktiven Zusätzen gemessen. Bangert: Preßluft hat stark trocknende Wirkung. Feuchtigkeit in der Luft von Preßluftdüsen-Nebeln aus Verdampfung der zu hochkonzentrierten Lösungen, wenn nicht „Kochsalzwürfeln" werdenden Nebelteilchen. Hierzu wird festgestellt, daß im natürlichen Aerosol nach Junge bei Feuchtigkeit > 40 % immer mit Tröpfchen zu rechnen ist.

Quantitatives zur abbremsenden Wirkung der Felder um die Ladungsträger auf deren Brownsche Molekularbewegung teilte Berghaus-Mainz in seinem Beitrag zur Stabilität von Elektro-Aerosolen mit. Er spricht von einer „Vergrößerung der Wirkungssphäre" des einzelnen Teilchens, d. h. anstelle der Zusammenstöße zwischen den Oberflächen der Teilchen, welche in der Regel zur Koagulation führt, treten „Zusammenstöße" der Felder. Das bringt (nach Cauer) eine Art „Erstarrung" unipolar geladener Aerosole, die auch für ihr Strömen in engen Rohren bedeutsam (nach Eichborn) ihre Zähigkeit erhöht, indem die Teilchen wie Bausteine eines plastischen Kristallgitters gleiten. Eichborn schlug in einer Diskussionsbemerkung die Modellvorstellung eines „invertierten Gitters mit hohem Dampfdruck" vor. Sie beruht darauf, daß unter der thermischen Molekularbewegung die inneren Teilchen einer Raumladungswolke infolge allseitiger Abstoßung ebenso um stabile Lagen in Mulden potentieller Energie schwingen wie die allseitig angezogenen inneren Bausteine eines Kristallgitters. Die äußeren Teilchen werden dagegen, soweit die elektrischen Feldkräfte reichen, von der Wolke abgetrieben. Cauer bemerkte, daß die Stabilität der Wolken in freier Atmosphäre auf unipolarer Ladung beruhte.

J. L. v. Eichborn-Göttingen berichtete über eine von ihm entdeckte Erhöhung der Sinkgeschwindigkeit der oberen Grenze von Tabakrauch, Schwingfeuernebel (des Heißnebelgerätes der Schwingfeuergesellschaft Überlingen/Bodensee) aus Dieselöl und einer Pflanzenschutzwirkstofflösung, in Glasrohr, Glas- und Zelluloidtrichter, mit zunehmender Tagesbeleuchtungsstärke. Weitere Stoffe wurden noch nicht untersucht. Wärmekonvektion („Kaminwirkung") im Sedimentiergefäß war dabei ausgeschlossen. Es handelt sich nicht um einen mit der Wandung zusammenhängenden Einfluß auf den Sedimentationsvorgang. Die Mehrzahl der Messungen ließ in den Grenzen 0,17...3,5 cm/min mittlerer Sinkgeschwindigkeit eine annähernd lineare Zunahme mit der zwischen 450 und 4200 Lux liegenden Beleuchtungsstärke erkennen, wenn die ersten Minuten der Fallbewegung (Einstellen der Grenze) unberücksichtigt blieben. In der Diskussion berichteten Klages-Mainz und Ronge über eigene Beobachtungen des erhöhenden Einflusses vor allem von UV-Licht auf Fallgeschwindigkeit von Aerosolen, Bangert wies auf den hohen Gehalt von CO_2 im Tabakrauch, der auch im Schwingfeuernebel zu vermuten sei. Stetter knüpfte hieran Hypothesen zur Erklärung des Effektes im Zusammenhang mit seinen Kunz und Wagners Entdeckungen über das wetter- und lichtabhängige Auftreten einer an Schwebstoffteilchen gebundenen CO_2-Stase und das Auftreten solcher Teilchen selbst(2) (nach Eichborn könnte es sich um mehrmolekulare Adsorptionsschichten mit H_2O-Brücken handeln, da ein beträchtliches Defizit an gasförmigem CO_2 festzustellen ist); sowie mit Ortners Entdeckung beträchtlicher Einwirkung von Licht auf das Verhältnis von kleinen und großen Luftionen in Ägypten. Mit rein gasförmigem CO_2 nicht erklärbare Analysenergebnisse der Luft in U-Booträumen erhielt auch Cauer[2]).

Anwendung, Vorkommen

Zur Anwendung von Elektro-Aerosolen in der Inhalationstherapie gab es einen Vortrag über praktische Inhalationsversuche: H. K. Niemöller-Frankfurt/M. erprobte das Barthel-Küster-Verfahren zur Applikation von Mitteln gegen Gesundheitsschäden durch Pb-Dämpfe. K. Bisa-Hochsauerland hat neue exakte Versuche über die Reagibilität des menschlichen Organismus auf unipolar aufgeladene Aerosole, dargestellt am Verhalten der Flimmer-Verschmelzungs-Frequenz (FVF) begonnen, um einen Beitrag zu den noch wenig geklärten physiologischen Grundlagen der therapeutischen Erfolge zu liefern. Die vegetativen Regulationsvorgänge reagieren mit einem Einpendeln der FVF bei bipolarer Ionisation der Luft auf einen niedrigeren Wert, bei unipolar durch Elektro-Aerosol beladener Luft auf einen höheren Wert. (s. (1)).

Zwei Vorträge befaßten sich speziell mit einschlägigen Problemen im Bergbau. F. Lange-Bochum trug zusammenfassend über Staubbekämpfung und Aerosole im Bergbau vor. Die Maßnahmen beginnen am Ort der Entstehung des Staubes (Staubbindung durch Tränken der Bohrlöcher, Besprühen des Schüttgutes an Verladestellen) und enden am Ort der gefährlichen Wirkung in den Atmungsorganen (Inhalationen von Elektro-Aerosolen in Inhalierhallen und -gängen auf dem Wege zu und von der Schicht). Kolloidkundlich von allgemeinem Belang sind die Maßnahmen, welche Dautrebande nach Versuchen zur Vergrößerung der Staubteilchen durch Koagulation mit Feinstaerosolen vorschlägt. Der in der Grubenluft noch auftretende Staub soll dadurch auf weniger schädliche Teilchengrößen vergrößert werden. Eichborn wies in der Diskussion auf die Smoluchowskische Koagulationstheorie hin, nach welcher bei Teilchengrößenverhältnissen unter 1:10 die Koagulationsgeschwindigkeit praktisch nur von der Konzentration, nicht von der Größe der Teilchen abhängt. Walkenhorst-Bochum bestätigte dazu, daß für die Dautrebandeschen Versuche, deren Ergebnis mangels unanfechtbarer Meßmethodik bislang schwer nachprüfbar ist, in der Tat die diesbezüglichen Versuche von Müller und Turrila und die Theorie von Wiegner an Suspensionen in Flüssigkeiten als Grundlage dienten und für ein Größenverhältnis von Staub- und Aerosolteilchen über 1:10 gesorgt sei.

Breuer-Bochum sprach über spezielle Grundlage betrieblichen Staubmessens im Bergbau. Von Bedeutung und ein Beispiel für die allgemeine Abhängigkeit der Aerosolfiltrierbarkeit von der Teilchengröße ist das Maximum der Retention in der Lunge für Teilchen um 1 μ, dem nach kleineren Teilchengrößen hin erst unter 0,05 μ wieder ein Anstieg der Retention folgt. Von den Methoden der Staubgehaltsmessung, welche Zahl, Oberfläche oder Gewicht der Teilchensumme in der Luftvolumeneinheit erfassen, sind vermutlich Streulichtmessungen nach der Oberflächensumme für die Staubkrankheitsbekämpfung am rationellsten. Das Streulichtintensitätsverhältnis gleicher Oberflächenkonzentration von Kohlenstaub und von Gesteinsstaub in der Luft ist bei den vorliegenden Mischstauben zu beachten, ferner der Einfluß der Absorption des Lichtes, welcher einer Abhängigkeit von Kornvolumen neben derjenigen von der Kornoberfläche mit sich bringt.

Literatur

(1) Kolloid-Z. **100** (1942)
(2) Kunz, Z., M. Chem. **83**, 946 (1952); Stetter, G., Ann. Math. Naturw.-Österr. Ak. Wiss. **10**, 131 (1952); Wagner, G., Z. Aerosolforschung. **2**, 422 (1953)

[2]) Vgl. auch die demnächst in der Kolloid-Z. erscheinende Kurzmitteilung von v. Eichborn.

Berichtigung

Ultrarotspektroskopische Untersuchung über Wasserstoffbrücken in NAPHTHOL-AS und verwandten Verbindungen

Von H. Hoyer (Leverkusen)

(Kolloid-Z. **133**, 7, 1953)

Durch ein bedauerliches Versehen blieb in der Arbeit eine Korrekturanweisung des Autors unberücksichtigt. Es muß in allen Fällen heißen: NAPHTHOL-AS

Bücherbesprechungen

Les Ultrasons et leurs Applications. (Ultraschallwellen und ihre Anwendung) Von André Dognon, 181 Seiten mit mehreren Abb. (Paris 1953, Presses Universitaires de France) Preis: 500.— fr.

Der Verfasser will keine umfassende Darstellung der Ultraschall-Phänomene und ihrer Anwendungen geben, sondern nur „auf vertiefte Weise gewisse Punkte behandeln, deren Behandlung in den üblichen Darstellungen nicht vollständig oder wenig befriedigend erscheint".

Nach einem flüssig geschriebenen, geschickt vereinfachenden Abriß der physikalischen Grundlagen der Ultraschall-Generatoren, der Beobachtungs- und Meßmethoden, der Schallausbreitung, die insgesamt ein Drittel des Büchleins in Anspruch nimmt, werden die chemischen, biologischen, nachrichtentechnischen und diagnostischen Anwendungen der Ultraschallwellen beschrieben. Hier beschränkt sich die Darstellung — wie das einem großen Teil der Materie angemessen ist — meist auf geschickt angeordnete Beschreibung der Phänomene.

Etwas seltsam und nicht immer dem Stand der Forschung angemessen erscheint die Auswahl der Abbildungen, Tabellen und Literaturzitate (über die Hälfte der zitierten Autoren sind Franzosen).

Wer erfahren will, auf welchen Gebieten Ultraschallwellen Anwendung finden, welche Probleme dabei aufgetreten, welche gelöst und welche noch im Fluß sind, dem sei das gut lesbare Büchlein empfohlen.

H. O. Kneser (Stuttgart)

The Proteins (Die Proteine). Herausgeber Hans Neurath-University of Washington, und Kenneth Bailey-University of Cambridge. Band I, Teil A. X, 548 Seiten mit vielen Abb. (New York 1953, Academic Press Inc.) Preis geb. $ 12,—

Die beiden aus der Fachliteratur wohl bekannten Herausgeber beabsichtigen, in zwei je zweiteiligen Bänden den derzeitigen Wissensstand über die allgemeine und spezielle Chemie, Biologie und Methodik der Proteine zusammenzufassen.

Im bereits erschienenen 1. Teil des ersten Bandes kommt zunächst J. F. Taylor-Univ. Louisville, Kentucky — mit einem Beitrag über die Isolierung von Proteinen zu Wort, in dem er eine gedrängte, teilweise stichwortartige Übersicht der gebräuchlichsten Reinigungsverfahren gibt (750 Literaturzitate!). Auch das folgende, von P. Desnuelle-Faculté des Sciences, Marseille, verfaßte Kapitel über die Chemie der Aminosäuren und Peptide mit besonderen Abschnitten über die Hydrolyse und Synthese von Peptidbindungen wird reichlichst literarisch belegt. Für die Aminosäurezusammensetzung von Proteinen liefert G. R. Tristram-Univ. St. Andrews, Schottland, wertvolles, mehrfach experimentell gesichertes Tabellenmaterial. Besonders aktuell ist der 150 seitige Beitrag von Barbara W. Low-Harvarduniv. Boston über das Peptid-Proteinstrukturproblem mit Verwertung der neuesten Ergebnisse der Paulingschen Schule. Den Abschluß der Neuerscheinung bilden Abhandlungen über die optischen und elektrochemischen Eigenschaften der Eiweißkörper aus der Feder von P. M. Doty, E. P. Geidushek — beide Harvarduniv. und von R. A. Alberty-Univ. Wisconsin, Madison.

Die Lektüre des 1. Teiles der „Proteine", der einen erfreulich hohen wissenschaftlichen Stand aufweist, erweckt den Eindruck, daß dieses neu entstehende Werk nicht einen Ersatz, sondern eine sehr nützliche Ergänzung für die „Advances of Proteinchemistry" darstellt und jedwedes Studium, vor allem aber die Forschung auf dem Eiweißgebiet wesentlich erleichtert.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen. Von F. Heepe-Göttingen. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 61) XVIII., 242 Seiten mit 8 Abb. und 13 Tab. (Darmstadt 1953, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff). Preis: brosch. DM 30,—, geb. DM 32,—.

Die schnelle Entwicklung der Bluteiweiß-Pathophysiologie brachte auch ein Anwachsen der entsprechenden Untersuchungsmethoden. Alle Sparten der Medizin hatten hieran Anteil und daher sind die entsprechenden Veröffentlichungen in der Literatur weit verstreut. Der Verfasser unterzog sich der dankenswerten Aufgabe, alle in In- und Ausland gebräuchlichen Kolloidstabilitätsreaktionen unter einheitlicher Schau zusammenzustellen. Die Literatur ist bis Ende 1952 hierbei berücksichtigt.

Das Buch umfaßt ca. 200 Methoden der Eiweißfällung. Diese gliedern sich in 1) Fällungen im Serum durch: Alkali- und Erdalkalisalze, Elektrolytentzug, Erdmetallsalze, Schwermetalle, Jodverbindungen, anorganische und organische Säuren, organische Lösungsmittel, Lipoide und Steroide, Seifen und Invertseifen und durch Hitzeeinwirkung; 2) Kolloid-Kolloidreaktionen (z. B. Goldsolreaktionen); 3) Fällungsreaktionen im Plasma und 4) Eiweißbindungsreaktionen im Serum, sowie auf anderen Vorgängen beruhende Bluteiweißreaktionen (z. B. Blutsenkung, Kohlesenkung, antikomplementäre Serumreaktion u. a.).

Diese ausgezeichnete Zusammenstellung sollte in keinem klinischen Labor fehlen, aber auch jedem Internisten, klinischen Pathologen und physiologischen Chemiker sei das Buch empfohlen. Dem wissenschaftlich Arbeitenden wird das umfangreiche Literaturverzeichnis mit 4500 Zitaten das vorliegende Werk noch wertvoller machen.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Die Geschichte des chemischen Laboratoriums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München. Von W. Prandtl-München. 141 Seiten mit 13 Abbildungen. (Weinheim/Bergstr. 1952, Verlag Chemie.) Preis: DM 17,—.

Keiner konnte berufener sein, die ruhmvolle Geschichte dieser Stätte der chemischen Forschung und Lehre — einer der bedeutendsten Europas — zu schreiben, als Wilhelm Prandtl, der mit kurzen Unterbrechungen 40 Jahre lang an ihr wirkte, von seinem ersten Semester als Chemiestudent im Jahre 1897 bis zu seiner Amtsenthebung durch die Naziregierung im Jahre 1937.

Es ist dem Verfasser gelungen, auf relativ knappem Raume alles Wesentliche zusammenzufassen und dabei das Interesse des Lesers stets zu fesseln. Da er im 1. Kapital („Die Anfänge") auch die der eigentlichen Gründung des Laboratoriums vorausgehende Periode bis zurück zur Zeit des Probier-Laboratoriums der herzoglichen Münzstätte und des alchemistischen Laboratoriums des Levantiners Marco Bragadino (hingerichtet 1591) mitbehandelt, vermittelt die Lektüre auch einen Überblick über die allgemeine Entwicklung

der Chemie in der bayerischen Hauptstadt. In zahlreichen kurzen Skizzen werden das Leben und die Hauptleistungen all der Männer dargestellt, die zum Ruhme des Laboratoriums der Akademie beigetragen haben. Den Abschluß des hervorragend ausgestatteten, reich illustrierten Werkes bildet eine Übersicht über die Praktikanten der anorganischen und organischen Abteilung (beginnend mit dem Jahr 1881, endend mit 1936), in der viele Namen von Forschern zu finden sind, die später Weltgeltung erlangten.

In der Reihe der Monographien bedeutender wissenschaftlicher Gesellschaften und Arbeitsstätten, die in neuerer Zeit veröffentlicht worden sind, nimmt das vorliegende Werk einen markanten Platz ein.

W. Hartner (Frankfurt/Main)

Chronologische Übersichtstabellen zur Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart. Von Paul Walden-Gammertingen. 118 Seiten. (Berlin 1952, Springer-Verlag.) Preis: DM 12,60.

Es gehört zu den größten Seltenheiten, daß ein bedeutender naturwissenschaftlicher Forscher auch die Geschichte seines Faches gründlich beherrscht. Abschreckende Beispiele aus neuerer Zeit zeigen uns, wie leicht selbst die elementarsten Anforderungen an die Exaktheit von Aussagen vernachlässigt werden können, wenn geschichtliche Fragen behandelt werden.

Ganz anders bei Paul Walden: Dieser große Gelehrte, der durch seine Leistungen die Entwicklung der Chemie der letzten 60 Jahre mitgeprägt hat, ist zugleich auch Historiker von hohem Rang. Es besteht kein Zweifel, daß er den größten Meistern der Chemiegeschichte zuzuzählen ist und daß unter den heute Lebenden keiner ihm gleichkommt.

Das vorliegende kleine Werk, das er im hohen Alter geschrieben hat, ist ein neuer Beweis seiner vollendeten Meisterschaft. Wer außer ihm könnte es wagen, aus der gesamten chemischen Literatur, die in den letzten 150 Jahren riesenhaft angeschwollen ist, die für die Entwicklung tatsächlich entscheidenden Leistungen auszuwählen, logisch einzuordnen und dies bis zum Jahre 1950 fortzuführen?

Die Gliederung in 6 Perioden (1: bis zu Christi Geburt, 2: Mittelalter bis 1500, 3: 16. und 17. Jahrhundert, 4: 18. Jahrhundert, 5: 19. Jahrhundert, 6: erste Hälfte des 20. Jahrhunderts) ist denkbar günstig. Die ersten drei Perioden lesen sich im Zusammenhang wie eine auf ein Minimum zusammengedrängte Geschichte der Chemie, in der jedoch kein einziger Schritt von wirklicher Bedeutung fehlt. Für die späteren Perioden, die in strenger Tabellenform dargestellt sind, wird in „Rückblicken" der geschichtliche Zusammenhang weitergeführt, so daß das Werk in Wahrheit noch erheblich mehr bietet, als es seinem Titel nach verspricht.

Überall sind die neuesten Forschungsergebnisse berücksichtigt, nirgends stößt man auf Ungenauigkeiten oder ungeprüft übernommene Behauptungen, Druckfehler sind sehr selten (S. 8, Z. 15 lies Guillaume statt Guiliaume; S. 9, Z. 3 lies coelestium statt coelesticum; statt Jatrochemie wäre besser Iatrochemie zu schreiben). Ein sorgfältiges Namensverzeichnis erhöht den Wert dieses vorbildlichen Buches, das insbesondere allen Studierenden der Chemiegeschichte ein zuverlässiger Führer sein wird.

W. Hartner (Fankfurt/Main)

Aktuelle Probleme der Physikalischen Chemie, dargestellt nach Vorträgen im Chemischen Kolloquium der Humboldt-Universität Berlin von den Professoren A. Eucken†, G. Briegleb, K. Hauffe, F. Sauerwald, F. Sauter, K. Schäfer und E. Wicke. Herausgegeben von Prof. Dr. Erich Thilo — Berlin. 181 Seiten mit 65 Abb. (Akademie-Verlag Berlin 1953.)

Die Sammlung umfaßt folgende Vorträge: 1) Eucken, A.†-Göttigen, Über die molekulare Assoziation in schwerem Wasser. 2) Sauter, F.-Bonn/Rh. Über den zweiten Virialkoeffizienten. 3) Schäfer, K.-Heidelberg. Die Energieübertragung an festen Oberflächen und ihr Zusammenhang mit katalytischen Phänomenen. 4) Briegleb, G.-Würzburg, Protonenaffinität, Mesomerie und Säure-Basen-Stärke. 5) Wicke, E.-Göttingen, Über die Dissoziationsenergie und Elektronenaffinität des Fluors. 6) Sauerwald, F.-Halle, Alte und neue Probleme der Physikalischen Chemie des Sinterns. 7) Hauffe, K.-Greifswald, Reaktionen mit festen Stoffen.

Es wird immer üblicher, die auf Tagungen, Jubiläen und Veranstaltungen aller Art gehaltenen Reden und Vorträge zu drucken und als selbständige Schrift herauszugeben. Soweit dem Rezensenten bekannt ist, gibt es keine Zeitschrift für Festreden. Gegen die Publikation dieser Erzeugnisse ist daher nichts einzuwenden, soweit dadurch hervorragende rhetorische Leistungen der Nachwelt erhalten bleiben; bei weniger hervorragenden mag sie dazu dienen, dem Redner zu schmeicheln und in den Zuhörern ein erhebendes Gefühl für die Wichtigkeit des Ereignisses zu erwecken.

Wem aber dient eigentlich die Herausgabe einer Sammlung wissenschaftlicher Vorträge, die alle mit größtem Nutzen in den Fachzeitschriften hätten veröffentlicht werden können? Welche Institutsbüchereien und erst recht Privatpersonen können sich heute solche Sonderanschaffungen leisten? Bleibt allenfalls der Rezensent, der das Buch kostenlos erhält und den vorzüglichen Inhalt mit Vergnügen und Gewinn zur Kenntnis genommen hat.

K. Neumann (Gießen)

Naturforschung und Medizin in Deutschland 1936 bis 1946. Band 37. Präparative organische Chemie, Teil II. Herausgegeben von Karl Ziegler, 300 Seiten. (Weinheim/Bergstr. 1953, Verlag Chemie GmbH.). Preis: Kart. DM 20,—.

Obwohl dieser II. Teil des im Titel genannten Fortschrittsberichtes erst fünf Jahre nach dem I. Teil erscheint, haben die einzelnen Arbeiten nur wenig von ihrem Wert eingebüßt, zumal die Autoren die bedeutendsten ausländischen Arbeiten mit verwertet haben.

G. Wittig und W. Theilacker beschreiben die neuartigen Reaktionen der Alkalimetall- und Organomagnesiumverbindungen (20 S.). Der Bericht von S. Petersen und P. Tust über künstliche organische Farbstoffe erhält durch die Berücksichtigung der Patentliteratur besonderen Wert (32 S.).

Die umfangreichen Arbeiten über Zucker und ihre Abkömmlinge erscheinen in klarer Gliederung in dem Beitrag von O. Th. Schmidt (56 S.), wobei auch oberflächenaktive Glykoside erwähnt werden. Die Fortschritte in der Konstitutionsermittlung der Strychnos-Alkaloide beschreibt R. Huisgen (6 S.). C. Schöpf stellt die Arbeiten seiner Schule über Synthesen unter physiologischen Bedingungen dar (8 S.). Die weitläufigen Arbeiten über Diensynthesen hat K. Alder zusammengefaßt (42 S.). Der Beitrag von G. O. Schenck enthält die bedeutenden neuen Reaktionen mit molekularem Sauerstoff (42 S.). Die ausführliche Darstellung der automatischen Mikroanalyse von W. Zimmermann (52 S.) ist vor allem für größere analytische Labors bestimmt.

Die von G. Hesse bearbeitete „Chromatographische Analyse in der organischen Chemie“ (38 S.) bringt eine Reihe grundsätzlicher Fortschritte, wie die Beschreibung verschiedener Adsorptionsarten, welche jeweils darauf abgestimmte Analysenmethoden erfordern, die Unterscheidung zwischen Adsorptionsfestigkeit und -kapazität und ihre methodischen Konsequenzen, vor allem bei adsorptiven Trennungen aus der Gasphase. Es schließen sich Methoden zur Prüfung der Adsorptions- und Lösungmittel und schließlich zahlreiche, nach Stoffgruppen unterteilte Arbeitsbeispiele chromatographischer Trennungen an.

Ausstattung und Druck des Buches sind gut, wenn sich auch einige Fehler in den Satz und in die zahlreichen Formelbilder eingeschlichen haben.

S. Hünig/Marburg (L.)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Willems, J.-Krefeld, **Die orientierte Verwachsung von Kristallen organischer Verbindungen als Problem der Chemie der Molekülverbindungen.** (Z. Elektrochem., **56**, 345—50, 1952).

Versuche zusammen mit M. Brandstätter lassen vermuten, daß alle organischen Stoffe, die miteinander Molekülverbindungen bilden, auch aufeinander oder wenigstens auf der Molekülverbindung orientiert aufwachsen können. Beide Vorgänge sollen wesentlich identisch sein. In der anschließenden Diskussion bezweifelt A. Neuhaus, daß die gegenseitige räumliche Lage der Partner in der Molekülverbindung und bei der orientierten Aufwachsung gleich sei.

K. Neumann (Gießen)

Fujita, H.-Maidzuru-Japan, **Der exakte Verlauf einer konzentrationsabhängigen Diffusion im unendlichen Halbraum.** Teil I. (Text. Research J. **22**, 757, 1952). ($3^1/_2$ S.)

Für die Lösung der nichtstationären Diffussionsgleichung, bei der der Diffusionskoeffizient mit der Konz. variiert, besaß man bisher nur graphische oder analytische Näherungsmethoden (C. Matano, Japan. J. Phys. 8, 109, 1933, J. Crank und M. E. Henry, Trans. Faraday Soc. **45**, 636, 1119, 1949, S. Prager, J. Chem. Phys. **19**, 537, 1951). Verf. gelang es, für die eindimensionale Diffusion im unendlichen Halbraum, bei der der Diffusionskoeffizient entsprechend $D(C)=D(0)/(1-\lambda C)$ variiert (λ Parameter), eine exakte Lösung zu finden. Ein Beispiel wird numerisch durchgerechnet. Für $\lambda \to 0$ (verschwindende Konz.-Abhängigkeit) geht die Lösung in das Fehlerintegral über.

E. Krücke, Marburg/L.

Othmer, D. F. und M. S. Thakar-Brooklyn N. Y., **Angenäherte Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 589, 1953). (4 S.)

Die vom Verf. verschiedentlich angewandte Korrelation einer physikalischen Größe mit dem Dampfdruck durch logarithmische Auftragung beider Größen liefert im Falle des Diffusionskoeffizienten D in nichtwäßrigen Lösungen gerade Linien (wegen der angenäherten Proportionalität zwischen Aktivierungsenergie der Diffusion E_d und Verdampfungswärme L), bei wäßrigen Lösungen aber Kurven (wegen der stärkeren Temperaturabhängigkeit von E_d gegenüber L beim Wasser). Bei der Auftragung von log D gegen log Zähigkeit werden dagegen auch für wäßrige Lösungen (wegen der angenäherten Gleichheit der Aktivierungsenergie der Diffusion und Zähigkeit) Geraden erhalten.

Der von C. R. Wilke, Chem. Eng. Progr. **45**, 219, 1949, graphisch dargestellte Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem nach Le Bas berechneten Molvolumen V_m wird analytisch formuliert (D proportional $V_m^{0.6}$). (Der Grenzfall des Stokesschen Gesetzes D proportional $V_m^{0.3}$ ergibt sich erst bei sehr großen Molekeln des gelösten Stoffes, vgl. hierzu z. B. L. G. Longsworth, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4155, 1952, referiert Kolloid-Z. **130**, 181, 1953.) Verff. versuchen weiter die als unbekannt angenommene Zähigkeit des Lösungsmittels bei der Temperatur T durch die Zähigkeit des Wassers bei dieser Temperatur und die Zähigkeit des Lösungsmittels bei 20° C auszudrücken. Diese Umformung beruht aber auf der nicht allgemein statthaften Gleichsetzung der Verhältnisse der Aktivierungsenergie der Diffusion und der Verdampfungswärme für Lösungsmittel s bzw. Wasser w: $E_{ds}/L_s = E_{dw}/L_w$. Die auf Grund der verschiedenen Korrelationen berechneten Nomogramme für die Voraussage des Diffusionskoeffizienten in wäßrigen bzw. nichtwäßrigen Lösungen werden angegeben.

E. Krücke, Marburg/L.

Broz, I. und K. Weber-Zagreb, **Die Bestimmung der Körnigkeit photographischer Schichten.** (Arhiv kem. **24**, 29, 1952). (15 S., kroatisch mit deutscher Zusammenfassung).

Es wurde der Begriff der Körnigkeit entwickelter photographischer Schichten und seine Beziehung zum „Korn“ unentwickelter Schichten dargelegt. Ein photoelektrisches Granulometer mit einem Selen-Sperrschichtelement unter Verwendung des Zeiß'schen „Ultraphot“-Kameramikroskopes wurde konstruiert und schematisch dargestellt. Mit diesem Apparat wurden die visuellen Körnigkeiten gemessen, weil die spektrale Empfindlichkeit des Photoelementes fast genau der Augenempfindlichkeitskurve entsprach. Die Arbeitsweise und die optimalen Versuchsbedingungen des Granulometers wurden festgelegt. Für vier Negativfilme verschiedener photographischer Empfindlichkeit wurden bei Änderung der photographischen Bearbeitung des Materials die Körnigkeiten bestimmt und die Bedeutung der Resultate sowie die Zusammenhänge, die zwischen denselben stehen, besprochen.

E. Matijević (Zagreb)

Schaeffer, W. D., W. R. Smith und M. H. Polley-Boston, Godrey L. Cabot. Inc., **Struktur und Eigenschaften von Gasruß.** Durch Hitzebehandlung herbeigeführte Veränderungen. (Ind. Engg. Chem. **45**, 1721, 1953.) ($4^3/_4$ S.)

Obwohl die kautschukverstärkenden Eigenschaften des Gasrußes bestimmt von der Teilchengröße abhängen, so besteht auch Grund zur Annahme, daß der „Graphitierungsgrad“ eine gewisse Rolle spielt. Wie sich aus röntgenometrischen Untersuchungen ergibt, wird die Graphitierung durch Erhitzen im Temperaturbereich von 1000—3000° erhöht. Vier handelsübliche Gasrußsorten wurden in einem Induktionsofen erhitzt und die erhaltenen Produkte röntgenspektralanalytisch

untersucht. Ferner wurden Oberflächen- und Teilchengröße bestimmt. Der Graphitierungsgrad ist, wie sich aus der Größenveränderung der parallelen Schichten einzelner Teilchen ergibt, eine Funktion der Temperatur und der Größe der Rußteilchen. Freigabe des in den Teilchen gebundenen Wasserstoffs scheint eine Vorbedingung für die Vergrößerung der Teilchen zu sein. Der elektrische Widerstand der untersuchten Rußsorten erreicht bei den auf 1000° erhitzten Proben ein Minimum. Oberhalb dieser Temperaturen tritt ein Wachstum der Kristalle ein, wobei sie aus der Kugelgestalt in deutlich ausgebildete Polyeder übergehen. Der elektrische Widerstand wächst mit der Erhitzungstemperatur. Wie sich aus der Bestimmung der Adsorptionsisothermen und Messung der Adsorptionswärme ergibt, nimmt die Heterogenität der Oberflächen beträchtlich ab. Steigender Graphitierungsgrad scheint mit fortschreitender Verkleinerung des Moduls verbunden zu sein.

K. Steiner (Dachau)

Kaplan, J. G.-New York. **Die Aktivität von an der Wasser-Luft Grenzfläche gespreiteter Katalase.** (J. Coll. Sci. **7**, 382, 1952). ($13^1/_2$ S.)

Kristallisierte Katalase wird an der Wasser-Luft Grenzfläche gespreitet und dann in eine Faser komprimiert. Sie behält nach diesem Arbeitsgang eine enzymatische Aktivität, die etwa $^1/_4$ der Ausgangsaktivität beträgt. Weiter ist die Aktivität des gespreiteten Proteins gegenüber der Ausgangsenzymlösung durch Erwärmen zu steigern und gegenüber Hitze und UV-Bestrahlung sehr beständig. Beide Enzymformen sind jedoch in gleicher Weise durch chemische Hemmstoffe zu beeinflussen. Das „Dogma", daß ein denaturiertes Enzym — Denaturierung im Sinne einer Störung der physikochemischen Eigenschaften verstanden — seine Aktivität verliert, kann nach Ansicht des Autors nun nicht mehr aufrecht erhalten werden.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Karon, M. L, M. E. Adams und S. Newman-New Orleans, Louis, **Der Temperatureffekt bei der elektrophoretischen Analyse von Baumwollsamenmehl-Extrakten.** (J. Coll. Sci. **7**, 407, 1952). (7 S.)

Ein Extrakt von Baumwollsamenmehl ist im Temperaturbereich von 0 bis 20° C untersucht worden. Hierbei ändern sich nicht die relativen Konzentrationen der fünf auftretenden Komponenten innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs. Bei Erhöhung der Temperatur steigt die Wanderungsgeschwindigkeit aller Komponenten. Diese Änderung kann aber nicht allein durch eine Korrektion (Faktor aus Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur) interpretiert werden. Ferner nimmt das Produkt aus Wanderungsgeschwindigkeit und Viskosität mit steigender Temperatur ab. Diese Abweichung ist für die einzelnen Komponenten sehr unterschiedlich.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

d) Organische Chemie

Etienne, Y.-Paris, **Die Reaktionsfähigkeit von Alkylhalogensilanen in Gegenwart tertiärer Basen.** (C. R. Acad. Sci. **235**, 967, 1952). ($2^1/_4$ S.)

Die Anwesenheit einer genügend starken tertiären Base (Pyridin oder Triäthylamin) erleichtert bzw. ermöglicht erst die Reaktion von Alkylhalogensilanen (mit Ausnahme von Fluor als Halogensubstituent) mit Verbindungen, die ein bewegliches Wasserstoffatom enthalten (z. B. Phenole oder organische Säuren bzw. H_2S oder SeH_2). Die Darstellung von Trimethylacetoxy-(bzw. -formoxy)-silan, einiger dimerer Thiosilicone $(R_2SiS)_2$ aus Dialkylchlorsilanen und einer cyclischen schwefelhaltigen Siliciumverbindung aus n-Propylrichlorsilan wird kurz beschrieben. Die Thiosilicone besitzen also eine andere Struktur als die Silicone.

R. Schäff (Frankfurt a.M.)

Etienne, Y.-Paris, **Darstellung von Schwefelderivaten des Siliciums.** (Bull. Soc. Chim. France **1953**, 719). (1 S.)

Trifunktionelle Silane $RSiCl_3$ führen bei H_2S-Einwirkung nicht zu vernetzten Harzen, sondern zu kristallisierbaren, benzollöslichen, cyclischen, schwefelhaltigen Siliciumverbindungen $[(RSi)_2S_3]_2$ (R = CH_3, C_2H_5 bzw. C_6H_5; F. 275, 140 bzw. 216°). Analog bildet sich Tetrachlorcyclodisilthian $(Cl_2SiS)_2$, F. 75°, neben anderen schwefelhaltigen Siliciumverbindungen, wenn man eine organische Suspension des Additionskomplexes $SiCl_4$, 2 C_5H_5N mit H_2S behandelt; der Pyridinkomplex des SiF_4 ergibt nicht diese Reaktion. Ferner wurden SiS_2 und $[(HSi)_2S_3]_x$ aus $SiCl_4$ bzw. $HSiCl_3$ in Gegenwart von Triäthylamin dargestellt.

R. Schäff (Frankfurt a.M.)

Patton, T. C. und W. Lindlaw-Bayonne, New Yersey, **Löslichkeit und Quellfähigkeit von Metall-Rizinusoleaten in Lösungsmitteln.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **30**, 331, 1953). ($4^1/_3$ S.)

Metallseifen aus Al, Ba, Ca, Mg und Zn mit Rizinusöl wurden auf ihre Löslichkeit und Quellfähigkeit in 26 verschiedenen organischen Lösungsmitteln geprüft. Zum Vergleich wurde Aluminiumstearat herangezogen. Die Grenzquellfähigkeitskonzentration wird durch Anlegen einer Reihe von 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 und 70% Seife enthaltenden Lösungen ermittelt. Die nach besonderen Angaben hergestellten Lösungen werden 1 Woche gealtert und dann nach ihrem optischen Erscheinungsbild (klare, durchscheinende und opake Lösungen) klassifiziert. Fast ohne Ausnahme waren die Seifen in 24 Lösungsmitteln dispergierbar. In 20% der Fälle wurde eine homogene Mischung, in 80% ein zweiphasiges System von gequollener Seife und Lösungsmittel erhalten. Bei dem Zweiphasensystem ist keine weitere Quellung mehr möglich. Magnesiumrizinoleat war am löslichsten. Die Metallrizinoleate zeigen allgemein größere Löslichkeit als das zum Vergleich herangezogene Aluminiumstearat.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Thompson, R.-Birmingham, **Verbrennungs- und Bildungswärmen einiger linearer Polydimethylsiloxane; die Si-C- und Si-O-Bindungsenergie.** (J. Chem. Soc. **1953**, 1908). ($6^1/_2$ S.)

Die Verbrennungswärmen (bei 22°) von 4 flüssigen, linearen Polydimethylsiloxanen, die quantitativ SiO_2, CO_2 und H_2O ergaben, wurden bestimmt, und zwar von Hexanmethyldisiloxan zu 1401, von Octamethyltrisiloxan zu 1860, von Decamethyltetrasiloxan zu 2289 bzw. von Dodecamethylpentasiloxan zu 2756 kcal/Mol. Daraus wurden die Bildungswärmen zu 194, 337, 509 bzw. 643 kcal/Mol berechnet und die Bindungsenergien für Si-C zu 64 und für Si-O zu 117 kcal/Mol abgeleitet, wobei die Festigkeit der C—H-Bindung der in Paraffinen gleichgesetzt wurde. Die bei anderen Silicium-organischen Verbindungen beobachteten Bildungswärmen werden mit Werten, die aus entsprechend abgeleiteten Bindungsenergien berechnet wurden, und mit den aus den Bildungswärmen von Karborund und SiO_2 erhaltenen Werten verglichen. Es wird gefolgert, daß es wie

bei anderen Verbindungsklassen zweckmäßig ist, bei Berechnungen der Bildungswärme von Siliconen Bindungsenergien zugrunde zu legen, die aus nahe verwandten Modellverbindungen abgeleitet wurden.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Tegethoff, B.-Köln-Braunsfeld, **Zur papierchromatischen Identifizierung von Vitamin C in pflanzlichen Substanzen.** (Z. Naturforschg. **8b**, 374, 1953). (3 S.)

Das Brucinderivat Kakothelin weist zum Entfärben gegenüber 2,6-dichlorphenolindophenol und gegenüber Entwickeln mit $AgNO_3$ Vorteile auf; der Ausbau der Methode in quantitativer Hinsicht steht noch aus.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Tompkins, F. C.-London, **Die Sorption von Gasen an Metallfilmen.** (Z. Elektrochem. **56**, 360—63, 1952).

An aufgedampften Eisenfilmen wird Wasserstoff bei Zimmertemperatur fast augenblicklich in atomarer Form adsorbiert. Unter 150° K wird die Adsorptionsgeschwindigkeit meßbar; sie ist der Quadratwurzel aus dem Druck proportional und nimmt mit steigender Bedeckung exponentiell mit der bereits adsorbierten Menge ab. Bei CO ist die Adsorptionsgeschwindigkeit proportional dem Druck, hängt aber von der Bedeckung in derselben Weise ab wie bei Wasserstoff. Zur Erklärung wird angenommen, daß die Aktivierungsenergie für den Übergang von der anfänglichen van der Waalsschen Adsorption zur Chemisorption an Oberflächenstellen hoher Adsorptionswärme besonders hoch ist und umgekehrt.

K. Neumann (Gießen)

Hauffe, K. und H. J. Engell-Greifswald, **Zum Mechanismus der Chemisorption vom Standpunkt der Fehlordnungstheorie.** (Z. Elektrochem. **56**, 366—72, 1952).

Auf halbleitenden Oxyden chemisorbierte Sauerstoffatome werden durch die beweglichen fehlgeordneten Elektronen gebunden, die aus dem Inneren dorthin abwandern. Dadurch entsteht eine schlecht leitende Raumladungsrandschicht im Sinne von Schottky und Mott. Ihr Widerstand ist proportional der vierten Wurzel aus dem Sauerstoffdruck und für den Gesamtwiderstand eines polykristallinen Oxydsinterkörpers entscheidend. Für die Adsorptionstherme ergibt die Theorie eine Proportionalität der Oberflächenkonzentration des Sauerstoffs mit der Wurzel aus dem Logarithmus des Sauerstoffdruckes im Gasraum. Die experimentelle Nachprüfung steht noch aus.

K. Neumann (Gießen)

Innes, W. B.-Stamford, Connecticut, **Die Behandlung mehrschichtiger Adsorbate als eine einzige Phase.** (J. Coll. Sci. **7**, 447—49, 1952).

Verf. äußert Bedenken gegen die thermodynamische Methode von T. L. Hill (J. Chem. Phys. **17**, 520, 772, 1949), der mehrfachmolekulare Adsorptionsschichten als „inhomogene Phasen" behandelt. Dies sei mit der Gibbsschen Definition einer Phase unvereinbar. Statt dessen sollte man jede einzelne Molekülschicht als besondere Phase betrachten. — In einer anschließenden Erwiderung beharrt Hill auf seinem Standpunkt; wegen der Reichweite der molekularen Kräfte sei es nicht erlaubt, Schichten von molekularer Dicke als getrennte Phasen zu behandeln. (Gibbs bezeichnet bekanntlich die Grenzschicht niemals als besondere Phase, sondern behandelt sie als eine Art Störung des Gleichgewichts zwischen den Volumphasen; doch ist dies wohl weniger eine prinzipielle als eine Frage der Zweckmäßigkeit. Der wesentliche thermodynamische Unterschied zwischen Volumphasen und Grenzschichten liegt in den experimentell bestimmbaren charakteristischen Zustandsgrößen. — Im übrigen kann man natürlich auch „inhomogene Phasen" thermodynamisch behandeln, soweit sie im inneren Gleichgewicht sind, wie etwa ein Gas im Gravitationsfeld. Der Ref.).

K. Neumann (Gießen)

Prager, S., E. Bagley und F. A. Long-Ithaca, N. A., **Daten des Sorptionsgleichgewichtes bei Polyisobutylen-Kohlenwasserstoff-Systemen.** (J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2742, 1953). ($3^1/_2$ S.)

Die Sorptionsgleichgewichtsisothermen wurden für Polyisobutylen mit den quellenden Kohlenwasserstoffen Propan, n-Butan, Isobutan bzw. Neopentan und mit den Lösungsmitteln für Polyisobutylen n-Pentan bzw. Isopentan bei 25, 35 und 46,5° ermittelt. Die Daten entsprechen der Gleichung von Flory und Huggins. Die berechneten Werte des Wechselwirkungsparameters sind im wesentlichen konstant und größer als 0,5, und zwar bei 35° im Bereich von 0,61 (Propan) bis 0,83 (Neopentan). Bei den beiden Lösungsmitteln müßte dieser Wert bei hohen Lösungsmittelkonzentrationen schließlich unter 0,5 abfallen. Bei n-Pentan konnte aber bis zum Volumenbruch v_1 des Lösungsmittels von 0,61 keine Abnahme des Parameterwertes festgestellt werden (ca. 0,65). Der v_1-Bereich von 0,6—0,7, wo die Abnahme erwartet wird, konnte nicht untersucht werden. Die geringe Änderung des Parameterwertes mit der Temperatur wird erörtert.

R. Schäff (Frankfurt a.M.)

b) Oberflächeneigenschaften

Good, R. J.-Anniston. Alabama, **Eine thermodynamische Ableitung der von Wenzel abgeänderten Youngschen Gleichung für den Kontaktwinkel, sowie eine Theorie der Hysteresis.** (J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5041—42, 1952).

Nach R. N. Wenzel ist die Youngsche Gleichung für das Benetzungsgleichgewicht flüssig-fest im Falle rauher Oberflächen in folgender Weise zu modifizieren: $r\,(\gamma_{14}-\gamma_{12}) = \gamma_2 \cos\Theta$, $r = a/A \geqq 1$. Es bedeuten a die wirkliche, A die geometrische Größe der Grenzfläche, γ_{14}, γ_{12} und γ_2 die freien Grenzflächenenergien fest-gasförmig, fest-flüssig und flüssig-gasförmig, Θ den Kontaktwinkel. Verf. ist der Ansicht, daß diese Gleichung als Minimalbedingung für die freie Oberflächenenergie ableitbar ist, nicht aber aus der Vorstellung gerichteter Oberflächenspannungen. (Die vom Verf. gegebene Ableitung beruht wesentlich auf der Gleichsetzung von a/A mit da/dA, was bei rauhen Oberflächen sehr bedenklich erscheint; sie dürfte daher wesentlich formaler Natur sein. Der Ref.) Die Hysteresis bei der Einstellung des Benetzungswinkels beruht nach J. J. Bikerman auf der Verzerrung (d. h. Vergrößerung) der flüssigen Oberflächenfront beim Überklettern der Unebenheiten. Die hierzu notwendige Aktivierungsenergie pro cm^2 Grenzflächenänderung ist der physikalische Inhalt der „Reibungskraft" F in den Gleichungen von N. K. Adam und G. Jessop für den vorrückenden bzw. zurückweichenden Kontaktwinkel Θ_a bzw. Θ_r: $r\,(\gamma_{14}-\gamma_{12}) = \gamma_2 \cdot \cos\Theta_a + F = \gamma_2 \cdot \cos\Theta_r - F$.

K. Neumann (Gießen)

Seifert, H.-Münster, **Kristalltrachtbeeinflussung wachsender Kristalle durch Lösungsgenossen als Adsorptionsproblem.** (Z. Elektrochem. **56**, 331—38, 1952).

In Gegenwart von Glykokoll wird die Ausbildung der Würfelflächen auf aus der Lösung wachsenden Kochsalzkugeln weitgehend unterdrückt. (210) und (111) treten nur intermediär auf, dafür erscheinen zahlreiche Reflexe in der Zone [001] von (320) bis in die Gegend von (110). Das Zwitterion $^+H_3NCH_2COO^-$ stimmt in seiner Dipollänge bis auf wenige Prozent mit dem Gitterabstand $Na^+—Cl^-$ in der Würfelkante überein. Deshalb wird es dort bevorzugt adsorbiert und blockiert das Wachstum der Würfelflächen, so daß Stufenbildung eintritt. Nach der Stranskischen Theorie der Stufenflächen sollte gerade das experimentell festgestellte Zonenstück zwischen (320) und (110) bevorzugt auftreten, allerdings auch (210). Weshalb letztere nicht wiederholbar wächst, bleibt unklar.

K. Neumann (Gießen)

Van Hook, A. und E. J. Kilmartin-Worcester, Massachusetts, **Die Oberflächenenergie von Saccharose.** (Z. Elektrochem. **56**, 302—05, 1952).

Es werden verschiedene Methoden besprochen, Anhaltswerte für die Oberflächenenergie des festen Rohrzuckers und seine Grenzflächenenergie gegen die wäßrige Lösung zu gewinnen. Die Ergebnisse schwanken zwischen 20 und 700 erg/cm² für die erste, 4 und 370 erg/cm² für die zweite Größe; die — ungewogenen — Mittelwerte liegen bei 224 und 84 erg/cm².

K. Neumann (Gießen)

Boudart, M.-Princeton, **Die Heterogenität von Metallflächen.** (J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3556—61, 1952).

An Metalloberflächen chemisch adsorbierte Moleküle werden durch Kovalenzen gebunden, indem eines oder mehrere ihrer Elektronen sich mit den Metallelektronen vergesellschaften. Die Bindungen sind jedoch mehr oder weniger polar, so daß eine elektrische Doppelschicht an der Oberfläche gebildet wird. Durch diese „Induktion" wird die Austrittsarbeit für die Metallelektronen um den Betrag $\Delta\varphi = 4\pi\Theta\sigma_1 eM_0$ erhöht oder erniedrigt, je nach dem Vorzeichen der äußeren Doppelschichtladung. Θ bedeutet den Bruchteil der besetzten von den insgesamt pro cm² vorhandenen σ_1 Plätzen, e die Elektronenladung und M_0 das effektive Dipolmoment einer Bindung senkrecht zur Oberfläche. $\Delta\varphi$ ist somit proportional der Oberflächenkonzentration. Bei größerer Adsorptionsdichte bedingt die gegenseitige Depolarisierung noch einen Korrektionsfaktor $(1 + 9\,\Theta\alpha/a_1^3)^{-1}$, worin α die Polarisierbarkeit des Adsorptionskomplexes, a_1 die gegenseitige Entfernung der Dipole für $\Theta = 1$ bedeutet. Die Gleichung gibt die experimentellen Ergebnisse von I. B. Taylor und I. Langmuir (Phys. Rev. **44**, 432, 1933) sehr gut wieder, die $\Delta\varphi$ in Abhängigkeit von Θ für *Cs* auf *W* gemessen haben. Beim chemischen Adsorptionsakt wird nun pro gebildete Kovalenz ein Elektron entweder vom Metall oder von dem adsorbierten Molekül her etwa in die Mitte zwischen den Belegungen der Doppelschicht bewegt, je nach dem Vorzeichen der Doppelschichtladungen. Hierzu muß stets eine Arbeit im Betrage $\Delta q = n/2 \cdot \Delta\varphi$ aufgewendet werden, die als Erniedrigung der Adsorptionswärme mit wachsender Adsorptionsdichte in Erscheinung tritt (n = Wertigkeit der Bindung). In allen Fällen, in denen sowohl für $\Delta\varphi$ als auch für Δq experimentelle Daten vorliegen (H_2 an Ni; H_2, O_2, N_2, Cs an W), ist diese Beziehung gut erfüllt. Es ist daher nicht erforderlich, eine a-priori-Heterogenität der Oberfläche für den Gang in der Adsorptionswärme verantwortlich zu machen.

K. Neumann (Gießen)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Netter, K. J.-Kiel, **Theorie der Grenzflächenspannungserhöhung durch eine Oberflächenreaktion.** (Naturwiss. **40**, 436, 1953). (2 S.)

Aus Versuchen der Ca-Wirkung auf die Grenzflächenspannung an dem F. Seelichschen (1939) zweiphasigen System (ebendort S. 435), nämlich der nichtwäßrigen Phase aus Paraffinöl, welches Ca-Oleat mit Hilfe von Ölsäuren enthält, und wäßriger Salzlösung mit wechselnder Ca^{++}-Aktivität, werden Folgerungen gezogen. Nach Gleichungen von Szyszkowski und nach Gibbs nimmt die zwei Ölsäurereste enthaltende Ca-Oleatmolekel denselben Platz wie die der Ölsäure ein. Nach einer Ionenverteilung wie beim Donnangleichgewicht läßt sich die Anreicherung des Ca in der Grenzschicht ermitteln. Bei Berücksichtigung auch einer Formel für die Bildung undissoziierten Ca-Oleats ergibt sich eine Beziehung zwischen der Ca-Konzentration in der Außenlösung und der des Ca-Oleats in der Grenzphase. Zum Vergleich der Kurvenwerte mit experimentellen Kurven wird eine Beziehung zwischen Steigerung der Grenzflächenspannung und der Menge des undissoziierten Ca-Oleats abgeleitet. Die freie Energie der der Steigerung der Grenzflächenspannung zugrunde liegenden Salzbildung entspricht größenordnungsmäßig Werten der van't Hoffschen Energiegleichung und wird als Stütze für die behandelte Theorie gewertet, die aus Werten der Grenzflächenkonzentration den Ablauf einer energieliefernden chemischen Reaktion in der Grenzschicht mit als mechanische Grenzflächenspannung gemessener Energie in Beziehung zu bringen erlaubt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Smith, R. N.-Claremont, Calif., **Phasenumwandlungen in Oberflächenfilmen auf Festkörpern.** (J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3477—79, 1952).

Von W. D. Harkins, G. Jura und E. H. Loeser aufgenommene Adsorptionsisothermen von Heptan an Fe_2O_3 und Graphit zeigten Diskontinuitäten, die als zweidimensionale Phasenumwandlung angesprochen wurden. Verf. verwendet eine empfindlichere Meßmethode; die von ihm an denselben Substanzen erhaltenen Isothermen zeigen keine Unstetigkeiten. Selbst bei Vorhandensein von Phasenumwandlungen würden diese wegen der kontinuierlichen Aktivitätsverteilung in den verwendeten Oberflächen vermutlich nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich über ein größeres Druckintervall erfolgen.

K. Neumann (Gießen)

Holzman, G. R. und K. H. Moore-Troy, New York, **Elektronenbeugungsstudien über die Reorientierung einiger auf Glimmer und auf mit organischen Filmen bedeckten Glimmeroberflächen niedergeschlagener Alkalihalogenide.** (J. Coll. Sci. **7**, 396—406, 1952).

Auf Glimmeroberflächen im Hochvakuum sublimierte Kriställchen von Ammonium-, Kalium- und Rubidiumjodid sind nach der Unterlage orientiert. Bei Sublimation in Luft ist die Orientierung unvollständig, es werden dabei bereits im Dampf zahlreiche Kriställchen gebildet. Wird die frisch gespaltene Glimmeroberfläche vorher mit einige 100 Å dicken Filmen von Acetylzellulose, Chlorkautschuk usw. überzogen, zeigt der Niederschlag zunächst keine Orientierung. Eine solche tritt aber bei nachträglicher Behandlung mit Spuren

von Wasserdampf fast momentan ein; es genügt dazu, einen Finger kurze Zeit 1 cm über der Oberfläche zu halten. Als eine mögliche Erklärung wird die Auflösung der Primärkriställchen und Diffusion der Lösung durch die Mikroporen an die Glimmerunterlage vorgeschlagen.

K. Neumann (Gießen)

Wolstenholme, G. A. und J. H.-Schulman, Cambridge, **Die Wechselwirkung zwischen Metall und monomolekularen Schichten in wäßrigen Systemen.** (Trans. Faraday Soc. **46**, 475, 488, 1950; **47**, 788, 1951). (27 S.)

Teil I: **Wechselwirkung von monomolekularen Schichten von polaren Langkettenverbindungen mit den Metallionen der darunter befindlichen Lösung.**

Es wird untersucht, inwieweit die mechanischen Eigenschaften monomolekularer Schichten von Myristinsäure durch Gegenwart von Fe-, Al-, Cu-, Co-, Mn-, Ca- und Mg-Salzen in der darunter befindlichen Lösung verändert werden. Für die Art der Wechselwirkung zwischen Metall und Filmmolekeln sind zwei Faktoren maßgebend, die beide vom p_H des Substrats abhängen: a) die Stärke der Ionenbildung der monomolekularen Schicht, b) die in der Lösung vorhandene Metallionenart. Verff. unterscheiden drei Typen der Wechselwirkung zwischen Metallionen und monomolekularer Schicht, von der die Bildung kondensierter fester Filme abhängt: 1. undissoziierte Fettsäure RCOOH mit basischem Metallion $M^+ - OH$, 2. Fettsäureanion $RCOO^-$ mit basischem Metallion $M^+ - OH$, 3. Fettsäureanion $RCOO^-$ mit einfachem Metallion M^{++}. Für die Bildung von festen monomolekularen Schichten mit einer Fläche pro Fettsäuremolekel bis 50 A^2 (Cu-Salze) ist die unter 2 genannte Wechselwirkung verantwortlich, der 3. Fall führt zu löslichen monomolekularen Schichten.

Die selektive Flotation von Mineralien unter Verwendung von löslichen Fettsäuren kommt an der Grenzfläche Wasser-Mineral durch Wechselwirkung zwischen der Fettsäure und den auf der Mineraloberfläche befindlichen basischen Metallionen zustande. Fehlen diese an der Mineraloberfläche, so ist die Bildung einer hydrophoben monomolekularen Schicht unwahrscheinlich, da der Komplex zwischen Fettsäureion $RCOO^-$ und Metallion M^{++} löslich ist. Bei der Wechselwirkung zwischen einfachen Metallionen M^{++} und undissoziierter Fettsäure RCOOH werden keine festen monomolekularen Schichten gebildet; infolge der Induzierung der Dipole der monomolekularen Schicht durch die Metallionen treten aber Änderungen des Oberflächenpotentials auf.

Mit der gleichen Methodik wurde der Einfluß eines Silikats bzw. von Cu- und Ag-Salzen in Substrat auf die mechanischen Eigenschaften einer monomolekularen Schicht eines langkettigen Amins untersucht.

Teil II: **Adsorption von Langkettenverbindungen auf aufgedampfte Metallschichten.**

Aufdampfschichten von Kupfer und Silber mit hydrophilen Oberflächen wurden in wäßrige Lösungen von oberflächenaktiven Langkettenverbindungen eingetaucht. Die Kontaktwinkel mit diesen Lösungen wurden unter ganz bestimmten Bedingungen gemessen. Natriumdodezylsulfat wird an der Oberfläche von Cu-Filmen, die Sauerstoff ausgesetzt waren, adsorbiert. Die Geschwindigkeit der Kontaktwinkelzunahme hängt von der Temperatur und von der Konz. der Langkettenionen in der Lösung ab. Unter der Annahme, daß dieser Kontaktwinkel proportional der Zahl der Molekeln der Langkettenverbindungen in der Oberfläche ist, läßt sich eine Aktivierungsenergie für die Oberflächenreaktion berechnen. Durch Na_2SO_4-Zusatz wird die Adsorptionsgeschwindigkeit von Natriumdodezylsulfat auf der Cu-Oberfläche zunächst beschleunigt, mit zunehmender Konz. aber gehemmt. Die Bildung einer adsorbierten monomolekularen Schicht wird u. a. durch die Oberflächenlöslichkeit bzw. Löslichkeit des Komplexes zwischen Langkettenion und Metall beeinflußt. Lösliche Fettsäuren bilden adsorbierte monomolekulare Schichten auf Cu-Oberflächen, die Luft, aber nicht O_2 allein ausgesetzt waren, dagegen wirken sie auf O_2 oder der Luft ausgesetzten Ag-Oberflächen nicht ein. Im Gegensatz zu Natriumdodezylsulfat verlief die Adsorption hier aber zu rasch, um quantitativ verfolgt zu werden. Die Adsorption auf Aufdampfschichten ist äußerst empfindlich gegenüber Verunreinigungen der Luft (CO_2, S-Verbindungen).

Teil III: **Sterische Effekte mit monomolekularen Schichten verzweigter langkettiger Fettsäuren.**

Es wurden die mechanischen Eigenschaften von monomolekularen Schichten verzweigter langkettiger Fettsäuren auf Metallsalzlösungen bei verschiedenen p_H-Werten untersucht. Ist der Flächenwert der betr. Fettsäure in der monomolekularen Schicht größer als die von den basischen Metallionen eingenommene Fläche, so kann infolge Verhinderung der H-Brückenbindung zwischen den basischen Metallionen keine feste monomolekulare Schicht auftreten. Die Größe der basischen Metallionen scheint in der Reihenfolge $Co < Fe < Al < Cu$ zuzunehmen. Es läßt sich daher durch Vergrößerung des Flächenwertes einer Fettsäuremolekel durch zunehmende Einführung von Methylgruppen in die Seitenkette (in α-Stellung) die Verfestigung der monomolekularen Schicht in zunehmendem Maße verhindern (Bedeutung für die selektive Flotation).

E. Krücke (Marburg/L.)

d) Heterogene Katalyse

Suhrmann, R.-Braunschweig, **Über den Adsorptionszustand von Fremdmolekeln an leitenden Oberflächen.** (Z. Elektrochem. **56**, 351—60, 1952).

Die elektrische Leitfähigkeit dünner Nickelschichten wird durch Wasserstoff erhöht, der bereits bei —187° C an der Oberfläche teilweise in Atome dissoziiert und im Gitter gelöst wird. Die lichtelektrische Empfindlichkeit einer Platinfolie wird durch Sauerstoffmoleküle kaum, durch Sauerstoffatome dagegen sehr stark erniedrigt. Ähnlich wirkt Stickoxydul, während Wasserstoffatome, Ammoniak und Wasserdampf die Elektronenemission erhöhen. Hieraus werden Schlüsse auf die Struktur der Elektronenhüllen der adsorbierten Moleküle und ihre Kopplung mit den Metallelektronen gezogen. Diese Kopplung ist für die chemische Adsorption an Metallen verantwortlich.

K. Neumann (Gießen)

Schäfer, K.-Heidelberg, **Energieübertragungsmechanismus und Reaktionsgeschwindigkeit an metallischen Oberflächen.** (Z. Elektrochem. **56**, 398—403, 1952).

Aus Messungen des thermischen Akkommodationskoeffizienten des Äthans an Drähten aus Legierungen der Reihe Pt — Cu bei verschiedenen Temperaturen lassen sich die partiellen Akkommodationskoeffizienten der einzelnen Normalschwingungen des Moleküls ermitteln und auf höhere Temperaturen extrapolieren. Die experimentell bestimmte katalytische Wirksamkeit der Legierungen auf die thermische Äthanzersetzung bei 900° K verläuft parallel mit dem partiellen Akkommodationskoeffizienten für die Knickschwingung des Äthanmoleküls an den betreffenden Legierungen. Bei dieser Knickschwingung ($\delta'(\sigma a)$) werden zwei H-Atome

verschiedener CH_3-Gruppen einander genähert, so daß ein H_2-Molekül abgespalten werden kann.

K. Neumann (Gießen)

Thon, N. und H. A. Taylor-Princeton, N. J., **Die Kinetik aktiver Zentren bei an Oberflächen katalysierten Reaktionen.** (J. Am. Chem. Soc. **75**, 2747, 1953). ($3^3/_4$ S..)

Die Abweichungen zwischen der Kinetik der Anfangsgeschwindigkeit und der des Reaktionsverlaufs bei heterogen katalysierten Reaktionen werden durch die geschwindigkeitsbestimmende Rolle der aktiven Zentren gedeutet, die nur von dem einen der Reaktionsteilnehmer (z. B. von Wasserstoffatomen bei Hydrierungen) gebildet werden; die Annahme wird zu Grunde gelegt, daß die Geschwindigkeit in jedem Stadium proportional zur Oberflächendichte der aktiven Zentren ist. Diese heterogenen katalytischen Prozesse beginnen durch eine Startreaktion zwischen den aktiven Zentren an der Oberfläche und den Gasmolekülen des anderen Reaktionsteilnehmers. Dieser Reaktionsstufe müssen im allgemeinen weitere Reaktionen mit Gasmolekülen folgen, um die Endprodukte zu bilden. Die Oberflächendichte aktiver Zentren kann während des Reaktionsverlaufs durch einen Kettenmechanismus aufrecht erhalten werden, der das Reaktionsprodukt liefert und die aktiven Zentren regeneriert. Andererseits kann die Dichte der aktiven Zentren mit zunehmendem Umsatz entsprechend dem Exponentialgesetz von Elovich herabgesetzt werden. Die Geschwindigkeit der Startreaktion wird durch die Dichte der aktiven Zentren und die Konzentration des anderen Reaktionsteilnehmers in der Gasphase bestimmt.

R. Schäff (Frankfurt a.M.)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Težak, B. und S. Kratohvil-Babić-Zagreb, **Der Einfluß der Gelatine auf die Kristallisations- und Koagulations-Prozesse bei der Fällung.** (Arhiv kem. **24**, 67, (1952). ($4^1/_2$ S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung.)

Es wurde der Einfluß der Gelatine auf die Kristallisations- und Koagulations-Prozesse an Fällungssystemen des Silberchlorids untersucht. In der Gelatinelösung entwickelt sich nur ein Maximum, und zwar das isoelektrische, was für seinen kristallinischen Charakter spricht. Um zu zeigen, daß die Gelatine die Koagulationsprozesse inhibiert, wurde versucht, stabile Silberbromid-Sole *in statu nascendi* mit Elektrolytlösungen (K-, Ba- und La-Nitrat) zu koagulieren. Der Koagulationseffekt blieb vollkommen aus, wenn Gelatine auch in sehr niedrigen Konzentrationen (0,1—0,5%) zugegeben wurde. Man kann daher Gelatine in manchen Fällen zur Unterscheidung der Kristallisations- von Koagulationsprozessen erfolgreich anwenden.

E. Matijević (Zagreb)

Herak, J. und Težak-Zagreb, **Über die Koagulationswirkung der einwertigen Anionen auf die positiven Silberhalogenid-Sole** *in statu nascendi*. (Arhiv kem. **25**, 87, 1953). (9 S., kroatisch mit deutscher Zusammenfassung).

Es wurde der Koagulationseinfluß von $Mg(NO_3)_2$, Natriumacetat, -propionat, -butyrat und -valeriat auf die positiv geladenen Silberhalogenid-Sole *in statu nascendi* untersucht. Die kritischen Koagulationskonzentrationen des Magnesiumnitrats zeigen den größten Wert für das AgBr-Sol, dann folgt das AgJ-Sol und zuletzt das AgCl-Sol. Bei dem gegenseitigen Vergleich der erwähnten organischen Ionen findet man, daß für das AgBr-Sol die Koagulationswerte mit zunehmender Ionengröße zunehmen. Dasselbe konnte auch bei verschiedenen p_H-Werten (p_H 5,0—6,5) festgelegt werden.

E. Matijević (Zagreb)

Težak, B. und R. Wolf-Zagreb, **Über das Eisen(III)hydroxyd-Sol** *in statu nascendi*. (Arhiv kem. **25**, 39, 1953). (9 S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung).

Das Eisen(III)hydroxyd-Sol wurde aus Eisen(III)-chlorid und Natronlauge *in statu nascendi* dargestellt. Die Fällungskurve zeigt zwei Maxima: das isoelektrische und das Koagulations-Maximum. Das isoelektrische Maximum wird von einer sprungweisen Änderung in dem p_H-Wert und der Größe der elektrophoretischen Beweglichkeit begleitet. Bei der elektrolytischen Koagulation des Eisen(III)hydroxyd-Sols konnte die Schulze-Hardysche Regel bestätigt werden. Reine Lösungen von Eisen(III)chlorid und Eisen(III)nitrat unterliegen beim Stehen der Hydrolyse, wobei positive Sole entstehen.

E. Matijević (Zagreb)

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Težak, B. und J. Kratohvil-Zagreb, **Methodik der Koagulationsprozesse.** IV. Die Koagulationswerte der neutralen Elektrolyte in Wasser-Äthanol-Gemischen für negative Silberchlorid-Sole *in statu nascendi*. (Arhiv kem. **24**, 1, 1952). (10 S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung).

Es wurden die Koagulationswerte des Kalium-, Barium und Lanthan-Nitrats für negative Silberchlorid-Sole *in statu nascendi* bestimmt, und zwar in Wasser-Äthanol-Gemischen, die 0, 30, 50, 70, 78 und 87 Gewichtsprozent Äthanol enthielten. Die Resultate sind in Beziehung gebracht zur Änderung der Dielektrizitätskonstante und werden in Zusammenhang mit der Bjerrumschen kritischen Entfernung besprochen.

E. Matijević (Zagreb)

Težak, B.-Zagreb, **Notiz über ein allgemeines Schema des Koagulations- und Peptisationsmechanismus.** (Arhiv kem. **24**, 25, 1952). (4 S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung.)

In einer kurzen Notiz, veranschaulicht durch zwei schematische Abbildungen, wurde als leitendes Prinzip des Koagulationsmechanismus der osmotische Druck hervorgehoben. Durch die Differenz des osmotischen Druckes der Lösung in der unmittelbaren Nähe der Teilchenoberfläche und in der Elektrolytlösung können die Prozesse der Peptisation und der Koagulation ganz allgemein verständlich gemacht werden. Bei dieser Darstellung wurde von den anderen speziellen Charakteristiken verschiedener Systeme absichtlich Abstand genommen.

E. Matijević Zagreb)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Scipioni, A.-Padua, Universität. **Über die Verwendung des aus Sulfitablaugen gewonnenen Lignins zur Herstellung von Plasten.** (Chim. e l'Ind. **35**, 479, 1953.) (5 S.)

Die Entschweflung eines zur Herstellung von Phenoplasten geeigneten Lignins aus Sulfitablaugen darf nicht zu weit getrieben werden, um einen Abbau des Lignins und eine Verschlechterung der Ausbeuten zu vermeiden. Es genügt vielmehr eine Beseitigung der Sulfogruppen durch Erhitzen mit Natronlauge verschiedener Konzentration oder 4%-iger Kalkmilch. Das aus Sulfitlaugen gewonnene Lignin ist von dem aus dem gleichen Holze durch alkalischen Aufschluß gewonnenen Lignin (Alkalilignin) strukturverschieden und wesentlich reaktiver. Lignin aus Sulfitablaugen hat gegenüber dem schwefelfreien Alkalilignin je nach der Konzentration der verwendeten Alkalien einen Schwefelgehalt von 0,5—1,6% und einen niedrigeren Prozentgehalt von Methoxylgruppen. Der Gehalt an methylierbaren Hydroxylgruppen ist höher, der Gehalt an acetylierbaren Hydroxylgruppen geringer als beim Alkalilignin, was auf Vorhandensein von Carboxylgruppen im Sulfitablaugelignin zurückzuführen ist. Zwecks Herstellung von Kunstharz wird das Lignin in Phenol gelöst und in bekannter Weise mit Formaldehyd bei Anwesenheit saurer oder alkalischer Katalysatoren kondensiert. Es ist wesentlich reaktiver als Alkalilignin. Der gehärtete Phenoplast weist eine höherere Plastizität auf, die Festigkeitswerte und Löslichkeiten sind im allgemeinen etwas besser, der Glanz schöner, aber die Farbe dunkler als bei Produkten aus Alkalilignineu.

K. Steiner (Dachau)

Krässig, H.-Freiburg i. Br., **Über die Einwirkung von Hexamethylendiisocyanat auf benzolincludierte Zellulose.** (Makromol. Chem. **10**, 1, 1953). (12 S.)

Die durch Quellen von Zellulose in Wasser, Aceton und zuletzt Benzol erhaltene „Benzol-Inclusionszellulose" wurde mit Hexamethylendiisocyanat (ohne Pyridinzusatz) umgesetzt, wobei pro Mol $C_6H_{10}O_5$ bis zu 0,25 Mol Diisocyanat gebunden werden konnten. Eine so vernetzte Zellulose mit 1 Mol Diisocyanat auf ca. 6 Mol $C_6H_{10}O_5$ (2,39 % N) hat einen um 50 % reduzierten Quellwert, ist in Kupferhydroxyd-Ammoniak praktisch unlöslich und zeigt eine Zunahme der Knickbruchzahl um ca. 35 %. Die Diisocyanatvernetzung ist völlig waschfest. Durch Abbaureaktionen wurde festgestellt, daß die Zellulose über Diurethanbrücken vernetzt wurde.

R. Schäff (Frankfurt a.M.)

d) Elastomere und Weichmacher

Taft, W. K., J. Duke, A. D. Snyder, M. Feldon und R. W. Laundrie, **Depolymerisation in mit Öl gestreckten GR-S-Grundmischungen.** (Ind. Engg. Chem. **45**, 1043, 1953.) ($9^1/_2$ S.)

Es wird untersucht, inwieweit verschiedene, handelsübliche, zur Plastizierung geeignete Erdölabkömmlinge die Depolymerisation und Polymerisation von GR-S beeinträchtigen und ob sich die gleichen Ölfraktionen bei verschiedenen Zusammensetzungen der Ansätze in gleicher Weise verhalten, besonders hinsichtlich einer Veränderlichkeit der Mooney-Viskosität. Es zeigte sich, daß eine Beeinflussung der Geschwindigkeit von Polymerisation und Depolymerisation festzustellen ist, die durch Unterschiede der chemischen Zusammensetzung der Öle bedingt ist. Aus den Analysenergebnissen, z. B. Gehalt an Asphaltenen, stickstoffhaltigen Basen, Acidaffinen und Paraffinen dieser Öle, lassen sich aber keine Schlüsse auf eine Beeinflussung der Polymerisation und Depolymerisation ziehen. Auch die physikalischen Eigenschaften der Fertigprodukte lassen keine klaren Wechselbeziehungen zwischen der Zusammensetzung der Öle und den Polymerisaten erkennen.

K. Steiner (Dachau)

Henson, W. A., D. A. Taber und E. B. Bradford-Midland, Mich.-Dow Chemical Co., **Verlauf der Filmbildung bei Latexfarben.** (Ind. Engg. Chem. **45**, 753, 1953.) ($3^3/_4$ S.)

Der Verlauf der Filmbildung bei Latexfarben ist noch nicht genau bekannt. Von großem Vorteil ist die Verwendung des Wassers als Verdünnungsmittel. Darin sind im feuchten Zustand Pigment und Bindemittel fein verteilt. Während der verhältnismäßig kurzen Trocknungszeit ordnen sich die Kunstharzteilchen in der vorteilhaftesten Packung an und verteilen sich um die dispergierten Pigmente. Im weiteren Verlauf der Trocknung kommt es schließlich zu einer gegenseitigen Berührung der einzelnen Teilchen. Dieser durch die Wasserverdampfung herbeigeführte, irreversible Zustand stellt nach Ansicht der Verfasser die erste Stufe der Filmbildung vor, während es in einer zweiten Stufe zur gegenseitigen Vereinigung der dispergierten Kunstharzteilchen kommt. Als Beweis für die Richtigkeit seiner Anschauung führt der Verfasser zahlreiche auf Kartons ausgeführte Wasserverdampfungsversuche an, die durch Tabellen und Photos illustriert werden. Das Verhältnis von Bindemittel zu Pigment ist bei Latexfarben etwa 3:5.

K. Steiner (Dachau)

Bixler, D. A.-Cincinnati, Ohio, Buckey Cotton Oil Co., **Viskositäts-Stabilität bei Latexfarben.** (Ind. Engg. Chem. **45**, 739, 1953.) ($3^3/_4$ S.)

Latexfarben verlieren bei der Lagerung beträchtlich an Viskosität. Durch Zugabe von dispergiertem Protein in Mengen bis zu 2%, auf die Gesamtmenge der Latexfarbe berechnet, kann die Viskosität des Systems stabilisiert und erhöht werden. Als Dispersionsmittel ist eine wäßrige Ammoniaklösung am besten geeignet. Außer Menge und Konzentration des Ammoniaks sind noch die Proteinkonzentration, die bei Herstellung der Dispersion verwendete Temperatur und die Art des Mischens von erheblichem Einfluß auf die Stabilität des Systems. Unter dem Einfluß dieser veränderlichen Faktoren kann die Anfangsviskosität erheblich verändert werden, während die Endviskosität nicht wesentlich verschlechtert wird.

K. Steiner (Dachau)

Howland, L. H., V. C. Neklutin, R. L. Provost und F. A. Mauger, Naugatuk-Conn., **Polymerisation von GR-S Kautschuk bei niedrigen Temperaturen.** (Ind. Engg. Chem. **45**, 1304, 1953.) (8 S.)

In einer früheren Mitteilung (Neklutin, Westerhoff und Howland, Ind. Engg. Chem. **43**, 1246, 1953) wurde die Emulsionspolymerisation bei 7° C mit Hilfe besonderer Redoxsysteme beschrieben. Als Aktivatoren werden nunmehr niedrige Polyäthylenamine, wie Diäthylentriamin und Triäthylentriamin, mit Harzseifen emulgiert, zur Herstellung von Tieftemperaturkautschuk bei 7° C vorgeschlagen, wobei als zusätzliche Reduktionsmittel Ferrosulfat, Kaliumsulfit, Natriumdithionit empfohlen werden. Bei —18° C kann noch eine gute Polymerisationsgeschwindigkeit erzielt werden, wenn als Emulgator ein Gemisch von 85% Harzseife und 15% gewöhnlicher Seife verwendet wird, wobei aber zwecks Herabsetzung des Gefrierpunktes in einem Gemisch von 25% Methylalkohol und 75% Wasser gearbeitet werden muß. Doch ist bei auf diese Weise hergestellten Laufflächen-

vulkanisaten eine leichte Verschlechterung der Zug-, Biege- und Abriebfestigkeit festzustellen. Als sog. „short-stopper" wird bei einer Polymerisationstemperatur von 7° C anstelle von Di-tert-butyl-Hydrochinon Kaliumdithiocarbamat empfohlen, das dem Natriumsalz überlegen ist. Unter Verwendung von Umlaufpumpen und besonderen Kühlapparaten kann im großtechnischen Betriebe durch das angeführte Verfahren die Polymerisationsdauer auf 3—5 Stunden herabgesetzt werden. K. Steiner (Dachau)

Bowler, W. W.-Harbel, Liberia, The Firestone Plantations Co., **Untersuchung der elektrophoretischen Beweglichkeit von Hevea-Latex.** (Ind. engg. Chem. **45,** 1790, 1953.) (4 S.)

Jahreszeitlicher und klonaler Einfluß sowie Einfluß anderer Faktoren auf die elektrophoretische Beweglichkeit kolloider Kautschukteilchen im frischen Hevea-Latex wurden mittels der Apparatur von Abramson, Moyer und Gorin („Electrophoresis of Proteins", New York 1942) untersucht. Zwecks Feststellung etwaiger Beziehungen zwischen dieser Beweglichkeit und der mechanischen Stabilität der Latices wurde letztere ebenfalls gemessen. Der frisch angezapfte Latex wurde sofort auf Konzentrationen von 0,5 bis 1,0 Gramm/Lit. Kautschukgehalt verdünnt, unter Zugabe von Pufferlösungen, deren Ionenkonzentration bei den Versuchen auf 0,02 eingestellt wurde. Der bei einem p_H von etwa 4,3 liegende isoelektrische Punkt der Dispersion weist bei verschiedener klonaler Herkunft größere, bei gleichem Klon von Baum zu Baum und auch jahreszeitlich keine größeren Abweichungen auf. Erhöhung der Ionenkonzentration der Pufferlösungen erniedrigt die Beweglichkeit bedeutend. Mit 0,7%-iger Ammoniaklösung gealterter Latex wird bei fortschreitender Alterung beweglicher und die Konzentrate stabiler. Noch größer wird diese Stabilität bei Verwendung von 0,3% Santobrite als Konservierungsmittel, ohne daß eine Beziehung zwischen Beweglichkeit und Stabilität festzustellen wäre. Bei klonaler Verschiedenheit sind Abweichungen festzustellen. Beim Waschen des Latex mit Ammoniak oder Ammoniakseifen ist ein Absinken des isoelektrischen Punktes zu konstatieren. Die Veränderungen der elektrophoretischen Beweglichkeit können durch Anwesenheit wechselnder Mengen von Protein A und Protein B (vgl. Bondy und Freundlich C. **1938,** II. 534), die bei Latices verschiedener Klons die Kautschukteilchen einhüllen, die Verschiedenheit des isoelektrischen Punktes bedingen. Die chemische Untersuchung dieser sowohl an die Kautschukteilchen als auch im Serum gebundenen Proteine wird vermutlich weitere Aufklärungen bringen.

K. Steiner (Dachau)

Weinstock, K. V., E. B. Storey und J. S. Sweeley. **Physikalische Eigenschaften mit Öl angereicherter Kautschuke.** (Ind. engg. Chem. **45,** 1035, 1953.) (8 S.)

Als Fortsetzung einer früheren Veröffentlichung (Kurtz jr., Harvey und Martin, India Rubber World **126,** 495, 1950) wurden die Eigenschaften ölplastizierter Kautschuke untersucht. Von den für die Versuche verwendeten 7 verschiedenen Erdölabkömmlingen waren (nach Rostler und Steinberg, Ind. engg. Chem. **41,** 598, 1949) 2 als aromatisch, 2 als naphtenisch und 3 als paraffinisch zu bezeichnen. Aus einer Tabelle ist zu entnehmen, daß bei gleichem Molekulargewicht aromatische Öle die höchste Viskosität und bei gleicher Viskosität aliphatische Öle das höchste Molekulargewicht und Molvolumen aufweisen, ferner daß bei gleicher Viskosität aromatische Öle am flüchtigsten sind. In Kautschuke hoher Mooney-Viskosität lassen sich, und zwar sowohl beim Zumischen zum Latex als auch zu Vulkanisaten im Banbury-Mischer, am besten aromatische, am schlechtesten paraffinische Öle einverleiben. Es sind aber alle Öle als Streckmittel verwendbar, mit Ausnahme hochviskoser, paraffinischer Öle, da diese, selbst, wenn sie an sich keine Festparaffine enthalten, in den Vulkanisaten zu Ausblühungen Veranlassung geben. Öle mit Molekulargewichten unter 350 sind zu flüchtig. Die Qualitätsunterschiede der Vulkanisate sind aber zu gering, als daß sie auf Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der verwendeten Öle zurückzuführen wären. Auch mit Reifen vorgenommene Versuche ergaben nur unwesentliche Veränderung der Abriebfestigkeit und anderer physikalischer Eigenschaften.

K. Steiner (Dachau)

Helin, A. F., J. M. Gyence, D. A. Beadell, J. H. Boyd, R. L. Mayhew und R. C. Hyatt-Pasadena, Calif. Inst. of Techn., **Nicht ionogene sowie Anion- und Kationemulgatoren bei der GR-S-Polymerisation.** (Ind. engg. Chem. **45,** 1330, 1953.) ($6^1/_2$ S.)

Anionemulgatoren (Sulfate und Sulfonate) führen bei der Polymerisation zu guten Ergebnissen, die vom p_H nicht beeinflußt werden. Kationemulgatoren (quaternäre Ammoniumsalze und Salze der verschiedenen Amine) polymerisieren bei 7° C schlecht, bei 50° C dagegen gut, ohne aber gleichzeitig den Latex zu stabilisieren. Von den nicht ionogenen Abkömmlingen des Polyoxyäthylenglykols entsprechen nur die Amide bei einem geeigneten p_H und mit fettsauren Seifen verwendet als Emulgatoren. Äthanole, Ester und Amine führen zwar zu befriedigender Polymerisation, aber die Stabilität ist ziemlich wechselnd. Bei Mischungen dieser Derivate kommt es mitunter zu einer verbesserten Polymerisation oder Stabilität des Latex, mitunter sind auch beide, Polymerisation und Stabilität, besser, das Ergebnis ist aber nicht vorauszusehen. Das Emulgiervermögen scheint von der Löslichkeit unabhängig zu sein. Die fertigen Latices sind nach Entfernung etwaiger restlicher Monomerer sehr stabil und erfordern besondere Maßnahmen, um ausgeflockt zu werden. Sie können sogar gefroren und wieder aufgetaut werden, ohne daß Ausflockung eintritt. Die mit verschiedenen synthetischen Emulgatoren hergestellten Latices weisen ähnliche Eigenschaften auf wie die gewöhnlichen GR-S-Fabrikate, nur die Zugfestigkeit der ersteren ist schlechter. Wesentliche Vorteile sind also bei Verwendung der genannten Emulgatoren nicht gefunden worden.

K. Steiner (Dachau)

Adams, H. E. und B. L. Johnson, Akron, Ohio, Firestone Tire and Rubber Co., **Vernetzung bei Naturkautschuk-Vulkanisaten.** (Ind. engg. Chem. **45,** 1539, 1953.) ($7^1/_2$ S.)

Die Anzahl von Querverbindungen pro Kette eines vulkanisierten Polymers kann nach Flory und Rehner (J. Chem. Phys. **11,** 52, 1953, Ref. C. **1946,** 1200) aus der Quellung in Lösungsmitteln bestimmt werden. In Fortsetzung einer Arbeit von Gee (J. Polymer Sc. **2,** 451, 1947) wurde die Beziehung zwischen Vernetzung und Gehalt an gebundenem Schwefel bei Naturkautschuk-Vulkanisaten untersucht. Die Messung des Vernetzungsgrades von gequollenen Vulkanisaten erfolgte durch Zugversuche nach einer der Geesohen Apparatur (Trans. Faraday Soc. **42,** 585, 1946) nachgebil-

deten Anordnung oder durch Bestimmung der Hugginsschen Konstante μ (Ind. engg. Chem. **35**, 216, 1943) mittels des Quellungsgleichgewichtes; die Bestimmung des gebundenen und Sulfidschwefels nach bekannten Methoden. Die verwendeten Mischungen enthielten auf 100 Teile Kautschuk 1—4 T. Schwefel, 0,5—2 T. Mercaptobenzothiazol (MBT) als Beschleuniger und 3—12 T. in Kautschuk lösliches Zinksalz, meist Zinkstearat. Vulkanisiert wurde bei 115 bis 150° C, die Vulkanisationsdauer betrug bis zu 240 Min., die maximale Vernetzung wurde meist schon nach 30 Min. erreicht und klang dann etwas ab. Es zeigte sich, daß die Höhe des Vernetzungsgrades wesentlich von der verwendeten Schwefel- und Zinkmenge abhing, während eine Erhöhung des MBT-Anteils einen Abbau der Querverbindungen zur Folge hatte. In früheren Arbeiten niedergelegte Vermutungen, daß der Anteil des während der Vulkanisation gebildeten Zinksulfids den Abbau der Querverbindungen beeinflusse, konnte nicht bestätigt werden. Sicher aber ist, daß der sich schließlich ergebende Vernetzungsgrad sowohl vom Anteil des Schwefels als auch des löslichen Zinks abhängig ist. Je ein Atom Zink und je zwei Atome Schwefel geben Veranlassung zur Bildung einer Querverbindung. Doch ist der Endzustand des Vernetzungsgrades kleiner, als dieser Annahme entspricht, weil während der Vulkanisation ein Abbau erfolgt, der auf die geringe Wirksamkeit des Schwefels bei der Vulkanisation, besonders bei hoher Konzentration des löslichen Zinks zurückzuführen ist.

K. Steiner (Dachau)

Auerbach, I.-Akron, Ohio, The Goodyear Tire and Rubber Co., **Vulkanisation mit Mercaptobenzothiazol unter Verwendung von ^{35} Schwefel.** (Ind. engg. Chem. **45**, 1526, 1953). (6 S.)

Um die Funktion des Mercaptobenzothiazols (MBT) im Vulkanisationsprozeß zu untersuchen, wurden radioaktiver Schwefel und mit ^{35} Schwefel markiertes MBT verwendet. Bei der Reaktion bildet sich zuerst Zinkmercaptid, und zwar so lange, als noch MBT vorhanden ist. Ist die MBT-Konzentration gering, so bildet sich Zinkmercaptid nur beim Reaktionsbeginn und gegen Ende der Reaktion. Vermutlich reagiert das Zinkmercaptid des MBT ebenso schnell wie es bei der Regenerierung von MBT wieder neu entsteht. Die zur Umwandlung von Zinkmercaptid in MBT erforderlichen zwei Wasserstoffatome werden dem Kautschuk entnommen. Dieser aktivierte, zwei Wasserstoffatome weniger enthaltende Kautschuk reagiert vermutlich mit dem Schwefel. Die Einflüsse veränderlicher Mengen an Zinkoxyd, MBT und Schwefel werden untersucht. Das Verhältnis: Gebundener Schwefel zu verbrauchtem MBT ist während des ganzen Vulkanisationsprozesses konstant, was durch eine kinetische Gleichung ausgedrückt werden kann.

K. Steiner (Dachau)

Spencer, W. B., W. B. Davis, F. L. Kilbourne, J. C. Montermoso-New Haven, Hard Rubber Co und Washington DC Quartermaster General, **Füllstoffe für Silikon-Kautschuk.** (Ind. engg. Chem. **45**, 1297, 1953.) ($6^1/_2$ S.)

Die Beeinflussung der physikalischen Werte von Dimethylsilikonkautschuken durch Einverleibung von Füllmitteln mit besonders ausgeprägten Eigenschaften wurde untersucht. Als Füllmittel wurden untersucht: Titanox Rano, ein zur Aggregatbildung neigendes, 94% TiO_2 von Rutilstruktur enthaltendes Produkt; Santocel C, ein amorphes, leichtes, 90%-iges Siliciumdioxyd; GS-199 S, ein amorphes, hydrophobes und organophiles Siliciumdioxyd; Alon, ein nach Spezialverfahren hergestelltes vorwiegend γ Al_2O_3 enthaltendes Produkt. Ein vollkommen zufriedenstellendes Füllmittel für Silikon-Kautschuk scheint es nicht zu geben. Am besten bewährte sich GS-199 S, das in Mengen von bis zu 52,5 Volumenteilen auf 100 Volumteile Silikonkautschuk einverleibt werden kann. Optimale Festigkeitswerte werden bei Einmischen von 10 bis 30 Volumprozenten erzielt. Es verteilt sich im Silikonkautschuk besser, wird aber von diesem schlechter benetzt als Santocel C, das in Mengen von 20 Volumprozenten zugemischt, Produkte mit guter elastischer Dehnung ergibt. Der Einfluß von Feuchtigkeit und oberflächlich vorhandenem p_H wurde bei Santocel C und Alon untersucht. Für optimale Verstärkung sind neutrale, trockene Oberflächen erwünscht. — Beim Aushärten des Silikon-Kautschuks mit 2% Benzoylsuperoxyd ergeben sich bei Änderung der Versuchsbedingungen beträchtliche Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften. Mit Benzoylsuperoxyd ist 15 Minuten langes Härten bei 110° C, ohne dieses längere Ofenhärtung bei 200—260° C erforderlich, um bleibende Verformung herbeizuführen. Silikon-Kautschuk kann auch durch Erhitzen mit 10 Volumprozenten GS-199 S gehärtet werden. Dieses Produkt weist optimale Festigkeitswerte auf.

K. Steiner (Dachau)

Brown, R. W., W. E. Messer und L. H. Howland Naugatuck-Coun.-US Rubber Co., **Zerreißfestigkeit der Filme aus Tieftemperatur-GR-S-Latex.** (Ind. engg. Chem. **45**, 1322, 1953.) ($7^1/_2$ S.)

Wie schon früher festgestellt wurde (Smith, Werner, Madigan und Howland, Ind. engg. Chem. **41**, 1584, 1949), erzielt man bei 70:30 Butadien-Styrol Tieftemperatur-Polymerisaten gegenüber normalen synthetischen Latices eine bedeutende Verbesserung der Festigkeit. Es wurde nunmehr gefunden, daß hierbei die zur Erzielung optimaler Festigkeit erforderlichen Beschleunigermengen, gegenüber den bei normalen GR-S-Polymerisaten angewendeten, beträchtlich niedriger sein können, besonders bei Verwendung von Dithiocarbamaten als „short-stopper". Doch trägt etwa vorhandenes Koagulat von selbst mikroskopischer Kleinheit sehr zur Verschlechterung der Vulkanisatfestigkeit bei. Bei Verwendung von fett- und harzsauren Seifen als Emulgator wird eine bessere Festigkeit erzielt als mit fettsauren Salzen allein. Dagegen haben Schwankungen in der Mooney-Viskosität nur geringen Einfluß auf die Filmfestigkeit. Durch Zugabe geringer Mengen ligninsauren Ammoniums oder Natriums wird bei Herabsetzung der Vulkanisationszeit die Zerreißfestigkeit verbessert. Lignin und das Natriumsalz des Monokresylsulfids verbessern auch die Alterung des Films in merklichem Ausmaße.

K. Steiner (Dachau)

Morel, P. H., **Die neuen Silikonkautschuke, ihre Mischungen und Eigenschaften dieser Mischungen.** (Rev. gén. Caoutchouc **30**, 481, 1953.) (11 S.)

Übersicht neuerer Forschungsergebnisse und Erfahrungen. Die Herstellung der Mischungen und das Mastizieren erfolgen in derselben Weise wie bei organischen Elastomeren. Aus niedrig kondensierten Polysiloxanen werden durch Kondensation bei Gegenwart von geeigneten Katalysatoren zunächst Makromolekeln hergestellt, die innerhalb des Temperaturbereichs von $-85°$ bis $+300°$ beständig sind, im übrigen aber die Merkmale der Silikone aufweisen. Auf 100 Gewichts-

teile Silikonkautschuk können bis 160 T. Füllstoffe, 0,1—2 T. Pigmente, 0,5—4 T. Vulkanisatoren und 0,5—3 T. Modifikatoren zugemischt werden. Als Füllmittel können Oxyde von Si, Ti, Al, Fe verwendet werden. Am besten eignen sich die neuen Präparate Santocel C (SiO_2) und Alon C (Al_2O_3) wegen ihrer Feinheit und Reinheit, ihres p_H und das erstere auch wegen seines hydrophoben Charakters, in Mengen von etwa 20 Volumprozenten. Die zur Färbung von organischen Kautschuken gebräuchlichen anorganischen Pigmente können auch bei Silikonkautschuken verwendet werden. Als „Vulkanisiermittel" dienen Peroxyde, vor allem Benzoylperoxyd bei 120°, 35 kg/cm² Druck und 15 Min. Dauer. Hierbei kommt es zur Bildung von Sauerstoffbrücken. Die Druckfestigkeit dieser Vulkanisate ist sehr hoch und kann durch Nachbehandlung mit Hg_2O abgeschwächt werden, durch eine zweite Erhitzung ohne Druck wird das Produkt stabilisiert, sowie eine Verbesserung der physikalischen Werte erzielt. Mechanische und chemische Widerstandsfestigkeit, sowie Wasser- und Ölfestigkeit und elektrische Eigenschaften sind Gegenstand eingehender Betrachtungen. K. Steiner (Dachau)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Biefeld, L. P. und T. E. Philipps-Newark, Ohio. Owens-Corning Fiberglass Corp., **Glasverstärkte Schichtstoffe aus Polyester-Plasten.** (Ind. engg. Chem. **45**, 1281, 1953.) (5½ S.)

Um Glasfasergewebe mit Schichtstoffen zu überziehen, müssen erstere zunächst von der vom Spinnprozeß anhaftenden Appretur (Stärke, Öle, Schmiermittel, nicht ionogene Emulgatoren, Gelatine, Polyvinylalkohol) durch Waschen oder besser durch kontinuierliches oder stufenweises Erhitzen in Kammern oder auf Trommeln befreit werden. Durch diese Behandlung wird die Festigkeit erheblich vermindert. Hierauf erfolgt Tränkung durch ein geeignetes Bindemittel, dessen ungesättigte Gruppen sowohl mit den Glasfasern als auch mit dem Überzugsstoff während dessen Polymerisation reagieren. Als Bindemittel eignen sich: Organosilikone wie Diallyl-diäthoxy-silan, mit β-Chlorallylalkohol modifiziertes Vinyltrichlorsilan, ferner lösliche Salze der Vinyl- oder Allylsiloxanole und Methylacrylat-Chromchlorid, alle am besten in etwa 0,5%-iger wäßriger Lösung. Die Silane werden durch Feuchtigkeit zuerst hydrolysiert und fixieren die Monomeren beim Erhitzen, Siloxanole und deren Salze kondensieren sich zuerst untereinander und werden durch Erhitzen fixiert, Methylacrylat-Chromchlorid geht durch Einwirkung von Feuchtigkeit und Erhitzen in einen Kation-Komplex über, der von der negativ geladenen Glasoberfläche gebunden wird. Das Gewebe erhält schließlich einen Überzug von Polyestern, der zwischen beheizten Platten gehärtet wird. Gewebe mit Schichtstoffen weisen gegenüber den nicht überzogenen, geschlichteten oder entschlichteten Glasgeweben namentlich im nassen Zustand eine erhebliche Steigerung der Festigkeitswerte auf.

K. Steiner (Dachau)

Jacobi, H. R.-Ludwigshafen/Rh., **Einfluß des Molekulargewichts auf die Eigenschaften von Polystyrol.** (Kunststoffe **43**, 9, 1953.) (6 S.)

Verf. bringt eine Zusammenfassung des von Merz, Nielsen und Buchdahl in USA in verschiedenen Arbeiten veröffentlichten Materials (s. auch Referateteil Kolloid Z. **128**, S. 50, 51, 1952), welches sich mit einem eingehendem Studiun der Molekulargewichtsabhängigkeit des Filmbildungsvermögens, der mechanischen Eigenschaften und des Fließverhaltens bei höheren Temperaturen befaßt. Während die mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Formänderungsarbeit bei Zugbeanspruchung eine charakteristische Abhängigkeit vom Zahlenmittel M_n zeigen (zur Abschätzung der unteren und oberen Grenz-Molgewichte werden vom Verf. verbesserte Gleichungen aufgestellt), ist das Filmbildungsvermögen und die Schmelzviskosität offenbar abhängig vom Gewichtsmittel M_w. Das spez. Gewicht und der Brechungsindex von Polystyrol weisen keine Relation mit dem Molekulargewicht auf.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Bonsall, E. P., L. Valentine und H. W. Melville-Birmingham, **Die Abbruchreaktion bei der Polymerisation von Methacrylsäuremethylester bei 30°.** (Trans. Faraday Soc. **49**, 686, 1953). (10 S.)

Wenn eine Verbindung die Polymerisationsgeschwindigkeit dadurch reduziert, daß sie wachsende Polymerisationsketten (ohne Beeinflussung der Startreaktion) abbricht, kann man durch vergleichende Geschwindigkeits- und Molekulargewichtsbestimmungen bei dieser verzögerten und bei der normalen, nicht-verzögerten Polymerisation zwischen einer Disproportionierung und einer Radikalkombination als Abbruchreaktion bei der normalen Polymerisation unterscheiden. — Bei der Untersuchung der Methacrylsäuremethylesterpolymerisation mit bzw. ohne Chinon bei 30° (Azodiisobuttersäurenitril und UV) wurde gefunden, daß die Disproportionierung bei diesem System vorherrscht.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Lynn, L.-Celanese Corp., **Allylharze.** (Modern Plastics, Okt. **1953**, 139). 6 S.)

Übersicht über eine neue Klasse von Kunststoffen, die Allylharze; das sind Polymere bzw. Mischpolymere auf Basis von Allylalkohol oder dessen Derivaten, wie Allylestern oder Allyläthern. Diese Darstellung der Ester und anderer Rohprodukte, deren Polymerisation (meist in einem Zweistufenverfahren), die Verwendung von Allylhalogeniden als Kettenüberträger, die Anwendungstechnik (z. B. als Gießharze) und die Eigenschaften der Allylharze werden besprochen. (Geschätzter Jahresumsatz: ca. 1350 t). — 54 Literaturangaben.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Wolock, I., B. M. Axilrod und M. A. Sherman-Nat. Bureau Standards, **Biaxiale Reckung von Acrylesterkunststoffen.** (Einfluß hoher Reckungsgrade auf die Spannungsrißbildung und andere Eigenschaften von Acrylesterkunststoff-Verglasungen). (Modern Plastics, Sept. **1953**, 128). (5 S.)

An gegossenen Polymethacrylsäuremethylesterfolien wurde der Einfluß starker biaxialer Warmreckung (100 bis 150%) auf die Zugfestigkeit, die Spannungsrißbildung und den Oberflächenabrieb im Vergleich zu nichtvorbehandelten Folien untersucht. Nur bei 150 %-gerecktem Material nimmt die Zugfestigkeit um 6—12 % zu. Die Bruchdehnung ist bei gerecktem Material größer als bei ungerecktem, nimmt aber mit steigender Reckung ab. Die gereckten Proben zeigen bei Kurzzeit-Zugfestigkeitsprüfungen keine Rissbildung. Die Beständigkeit gegenüber der Spannungsrißbildung in Gegenwart von Lösungsmitteln (Benzol) nimmt deutlich mit zunehmender Reckung zu, so daß bei Proben des 150 %-gereckten Materials bis nahe an den Maximalwert der

Zugfestigkeit keine Rissbildung mehr festgestellt wird. Im Vergleich zum unbehandelten Material ist die Abriebfestigkeit der gereckten Folien deutlich geringer. Eine Theorie für den Mechanismus der Spannungsrißbildung, die auch den Befund geringerer Abriebfestigkeit bei höherer Reckung zu deuten versucht, wird erörtert. Danach wird durch die Warmreckung des amorphen Materials eine Parallellagerung der Kettensegmente (Laminarstruktur) hervorgerufen, die die Anfälligkeit gegenüber der Spannungsrißbildung vermindert (Beseitigung von nach innen gerichteten Kerbstellen). Durch die Reckung werden ferner die Eigenschaften des Materials bei Durchschlagversuchen deutlich verbessert.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Biggs, B. S. und W. L. Hawkins-Bell Telephone Lab., **Oxydative Alterung von Polyäthylen.** (Modern Plastics, Sept. **1953**, 121). ($4^1/_2$ S.)

Die thermische Oxydation von Polyäthylen verläuft analog der von Paraffinwachsen und -ölen, und zwar nach einem autokatalytischen Radikalkettenmechanismus, der durch typische Antioxydantien, wie Diphenyl-p-phenylendiamin, inhibiert wird. Die Abbaugeschwindigkeit im Dunkeln und bei Raumtemperatur ist äußerst gering. Die Photooxydation von Polyäthylen verläuft im Gegensatz zu der von gesättigten, niedermolekularen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen — auch in Gegenwart von Antioxydantien — schnell, wogegen sich nur Pigmente, wie besonders Ruß, wirksam erweisen. Durch entsprechende Zubereitung, z. B. durch Zumischung von 1—2% Ruß und eines Stabilisators, kann Polyäthylen mehrjähriger Bewitterung standhalten. — 30 Literaturangaben.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Ryan, J. W.-Gen. Electric. Co., **Bestrahlung von Polytetrafluoräthylen.** (Mod. Plastics, Okt. **1953**, 152). (1 S.)

Polytetrafluoräthylen (Teflon) wurde einer intensiven γ-Bestrahlung ausgesetzt, die abgespaltene Fluormenge bestimmt und das Polymerisat anschließend röntgenographisch und ultrarotspektralanalytisch untersucht. Dadurch wurde die Bildung von mittel- und endständigen Doppelbildungen im Makromolekül festgestellt.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Jones, R. V., C. W. Moberly und W. B. Reynolds, **Hydrierte synthetische Elastomere.** (Ind. Engng. Chem. **45**, 1117, 1953). (6 S.)

Die Bedingungen bei der Hydrierung von Butadien-Styrol-(72/28)-Mischpolymerisaten in Methylcyclohexanlösung mit Nickelkatalysator wurden untersucht. Es entstehen thermoplastische Produkte („Hydropol") mit ausgezeichneten Tieftemperatureigenschaften bis — 100°, guter Öl- und Ozonbeständigkeit und hervorragenden dielektrischen Werten. Infolge restlicher Doppelbindungen sind die Produkte noch einer gewissen Vulkanisation befähigt. Die Struktur wurde durch Ultrarotspektral- und Röntgenanalyse untersucht.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Koroly, J. E. und E. M. Beavers-Philadelphia, Pa., **Polymere Weichmacher. Darstellung und Kennzeichnung einer Reihe von kurzkettigen Polyestern.** (Ind. Engng. Chem. **45**, 1060, 1953). ($3^1/_2$ S.)

Die Darstellung von 24 kurzkettigen, linearen Polyestern vom Typ 1,2-Propylenadipar mit Lauratendgruppen (strukturelle Gliederzahl zwischen 0 und 10) wird kurz beschrieben. Diese Produkte finden wegen ihrer guten Weichmachereigenschaften Interesse zur Weichmachung von Polyvinylchlorid und Polyvinylchloridacetat. Sie werden durch ihre Schmelzviscosität bei 25°, durch das Zahlenmittel-Molekulargewicht und durch das ebullioskopisch bzw. durch die Verseifungszahl ermittelte Molekulargewicht charakterisiert. Die Möglichkeit der Ringbildung bei der Kondensation wird erörtert: diese nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Plesch, P. H.-Keele, Staffordshire, **Die Polymerisation von Styrol mit Titanchlorid. I. Kinetik. II. Endgruppen. III. Diskussion.** (J. Chem. Soc. **1953**, 1653, 1659, 1662). ($13^1/_4$ S.)

Bei Polymerisationsversuchen an Styrol mit $TiCl_4$ in verschiedenen polaren und nicht-polaren Lösungsmitteln wurde gefunden, daß bei weitgehendem Ausschluß von Kokatalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit in sorgfältig gereinigtem Hexan bzw. Toluol sehr klein ist (wahrscheinlich waren immer noch Spuren von Wasser zugegen). Bei Trichloressigsäure als Kokatalysator in Toluol beträgt die Aktivierungsenergie — 1,5 kcal/Mol. In Dichlor- bzw. Dibromäthylen wird die Geschwindigkeit durch Wasser stark beschleunigt. Bei Wasserausschluß ist die Reaktionsgeschwindigkeit in Dichloräthylen proportional der Katalysatorkonzentration und dem Quadrat der Monomerenkonzentration. (Aktivierungsenergie — 8,5 kcal/Mol). — Die Polymerisate wurden ultrarotspektralanalytisch untersucht. Das in Toluol mit $TiCl_4$ und Trichloressigsäure erhaltene Polystyrol (niedermolekulare Produkte) enthält p-Tolyl-Endgruppen, aber keine Trichloressigsäure (Toluol wirkt also als Kettenüberträger). Die nur mit $TiCl_4$ in Alkylhalogeniden dargestellten Polystyrole enthalten Anfangs- und Endgruppen aus diesen Lösungsmitteln, die demnach als Kokatalysatoren wirken können. Endständige Doppelbindungen wurden nicht gefunden. — Verf. zieht die Schlußfolgerung, daß Styrol durch $TiCl_4$ bei Abwesenheit eines Kokatalysators nicht polymerisiert werden kann. Die Art und Weise, wie ein Lösungsmittel kationische Polymerisationen beeinflussen kann, wird ausführlich erörtert. Eine neue Nomenklatur für die verschiedenen Arten von Übertragungsreaktionen wird vorgeschlagen.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Lewis, E. E. und Ch. M. Winchester-Wilmington, Del., **Das Fließverfahren von Polytetrafluoräthylen-Öl-Mischungen.** (Ind. Engng. Chem. **45**, 1123, 1953). (5 S.)

Der Mechanismus des Strangpressens von Polytetrafluoräthylenpasten (Polymerisat mit 20 Gew. % Öl) wurde mittels einer Stempelpresse, bei der unter konstantem Druck ein Strang ausgepreßt wird, untersucht. Dabei wurden die Form des Mundstücks, die Länge des Mundstückrohrs, der Druck, der Stempeldurchmesser und die Temperatur variiert. Die Befunde lassen auf ein Zusammenwirken einer plastischen und einer elastischen Deformation im Mundstück vor dem Austrittskanal schließen. Als Folge der plastischen Verformung werden die von der Polymerisation her kugeligen Polymerisatteilchen zu langen Fasern umgebildet. Die Relaxation der elastischen Deformation findet im Austrittskanal und nach Verlassen der Düse statt. Der durch das Aufquellen des Strangs feststellbare Relaxationsgrad hängt vom Ausmaß der elastischen Deformation des Polymerisats, von der Fließfähigkeit der Paste und der Verweilzeit des Polymerisats im Mundstückkanal ab.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Loshaek, S. und T. G. Fox-Philadelphia, Pa., **Vernetzte Polymere. I. Die den Wirkungsgrad der Vernetzung bei Mischpolymerisaten aus Methacrylsäuremethylester und Glykoldimethacrylaten beeinflussenden Faktoren.** (J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3544, 1953.). ($6^1/_2$ S.)

Die restlichen Doppelbindungen in Methacrylsäuremethylester/Glykoldimethacrylat-Mischpolymerisaten wurden durch einen Vergleich der beobachteten Volumenkontraktion pro Mol Doppelbindungen mit den entsprechenden Volumenkontraktionen für vollständige Umwandlung des Monomeren zum Polymeren ermittelt. Die nach dieser Methode gefundenen Werte stimmen mit den Ultrarotanalysewerten befriedigend überein. Der Wirkungsgrad der Vernetzung, d. h. der Bruchteil der an beiden Molekülenden einpolymerisierten Dimethrylatmoleküle, wurde berechnet; er ist im allgemeinen kleiner als 1 und hängt deutlich von der Konzentration und der Struktur des Dimethacrylats ab. Bei Mischpolymerisaten mit Dimethacrylaten des Äthylenglykols, Decamethylenglykols bzw. 2-Äthyl-2-butylpropandiols-(1.3) wird der Wirkungsgrad durch Beweglichkeitsbeschränkung der an der Netzstruktur hängenden ungesättigten Vinylgruppen beeinflußt (Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad und von der Kettenlänge des Vernetzers). Hierfür wird eine Näherungsformel angegeben. Es wird gezeigt, daß hohe Wirkungsgrade bei einer Vernetzungsreaktion erhalten werden 1. durch Verwendung einer Divinylverbindung mit sehr langer flexibler Kette zwischen den beiden Vinylgruppen und 2. durch eine Polymerisationstemperatur, die oberhalb der Einfriertemperatur des vernetzten Polymerisats liegt.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Immergut, E. H.-Brooklyn, N.Y., **„Popcorn"-Polymerisation.** (Makromol. Chem. **10**, 93, 1953). ($13^1/_2$ S.)

Auf Grund experimenteller Befunde werden Rückschlüsse auf den Mechanismus und die Kinetik der sogenannten Popcorn-Polymerisation gezogen, d. i. die Bildung schwammiger bis körniger, unlöslicher Massen bei Polymerisationen (besonders von Diolefinen). Sie verläuft offensichtlich nach einem Radikalmechanismus und führt zu vernetzten Produkten. Für die Bildung des Popcorn-Keims (nucleus) wurde bisher keine vollkommen befriedigende Erklärung gefunden. Nach Kharasch kann jede organische Verbindung als Keim wirken, wenn sie im Monomeren unlöslich, jedoch quellbar ist und eine relativ große Zahl von Gruppen enthält, die bei geeigneter Aktivierung Radikale bilden können. Nach Breitenbach kann die Popcornbildung immer bei der Ausbildung sehr hochmolekularer Polymerer eintreten, da einige dieser langen Kettenmoleküle zu einem Gelgerüst verknäueln, das als Popcorn-Keim wirken kann. Wenn Methylengruppen in Nachbarstellung zu Doppelbindungen in der Kette vorliegen, entstehen bei Sauerstoffeinwirkung Hydroperoxydgruppen, die unter Radikalbildung zerfallen; diese Radikale addieren Monomerenmoleküle, sind aber wegen ihrer Fixierung am Gelgerüst nicht zur gegenseitigen Absättigung befähigt (Kharasch). Nach der Theorie von Foy (aufgezeigt an Methylacrylat als Beispiel) müssen zur Bildung eines Popcorn-Keims zunächst einige Vernetzungsstellen vorhanden sein. Diese entstehen an verzweigten Makromolekülen mit 2 oder mehr Doppelbindungen, die aus ursprünglich linearen Makromolekülen durch Übertragungs- und Polymerisationsreaktionen gebildet wurden. — Der gebildete Keim wächst mit zunehmender Geschwindigkeit, wobei wegen der nur sehr geringen Abbruchgeschwindigkeit lange Polymerisatketten entstehen. — Die anomalen physikalischen Eigenschaften der Popcorn-Polymerisate hängen wahrscheinlich mit den heterogenen Umständen ihres Wachstums zusammen. Die schnelle Polymerisation der Keime in verschiedenen Teilen des Systems verursacht lokalisierte Spannungen, denen sich das Gelgerüst nicht anpassen kann, so daß es Deformationen erleidet, die sich irgendwie den wachsenden Ketten mitteilen.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Schrade, J.-Zürich, **Kunstharze mit Epichlorhydrin.** (Kunststoffe **43**, 266, 1953). (5 S.)

An Hand einer Literatur- und Patentübersicht (64 Angaben) werden die Herstellung der Epoxydharze (Äthoxylinharze) durch Umsetzung von Epichlorhydrin mit Hydroxylverbindungen, wie Phenolen oder Alkoholen, bzw. mit stickstoffhaltigen Verbindungen, Aldehyden, Vinylderivaten, Schwefelverbindungen bzw. Säuren, ihre Modifikation und Aushärtung (Vernetzung über die Äthylenoxydgruppen) besprochen. Sie finden Verwendung als Gießharze, Klebstoffe und Überzugslacke. Abschließend werden Angaben zur Analytik der Epoxydharze gemacht.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Grimm, G. O.-Rapperswil SG, H. Weidmann A.G., **Beständigkeit von Kunststoffen bei langzeitiger Beanspruchung.** (Schweizer Archiv **19**, 217, 1953.) ($7^1/_2$ S.)

Für die Beurteilung des betrieblichen Verhaltens eines Werkstücks ist eine genaue Kenntnis der Werkstoffeigenschaften erforderlich, die über das hinaus geht, was in den üblichen, lediglich das Gute hervorhebenden Werkstofftabellen enthalten ist. Unter Verzicht auf theoretische Erörterungen werden an einigen, aus verschiedenen Kunststoffen hergestellten Formpreß- und Formspritzstücken die Einflüsse von Klima, Alterung, inneren Spannungen, Strömungsorientierung, Schweißnähten und Gestalt gezeigt. Es soll durch die gegebenen Beispiele ein Hinweis gegeben werden, wie vielseitig die Kräfte sind, die die Beständigkeit von Kunststoffen bei langzeitiger Beanspruchung beeinflussen.

K. Steiner (Dachau)

Dahlquist, C. A. und M. R. Hatfield, St. Paul, Minnesota, **Dehnung von weichen Polymeren unter konstanter Zugspannung: Studien über Zusammenhänge zwischen Zeit und Temperatur.** (J. Coll. Scie. **7**, 253, 1952). (14 S.)

Mit einer früher beschriebenen Apparatur werden an Polyisobutylen und an Kautschuk GRS—X 274 Kriechversuche bei einer während des Versuchs konstant gehaltenen Zugspannung über einen Temperaturbereich von — 50° bis + 40°C und eine Zeitdauer bis zu 10 Minuten durchgeführt. Hierbei wird die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des E-Moduls ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls wird nun nach verschiedenen, im einzelnen besprochenen Methoden auf eine äquivalente Zeitabhängigkeit zurückgeführt, wodurch sogenannte Bezugskurven (master curve) erhalten werden. Eine solche Umformung kann erfolgen a) auf Grund einer konstanten Aktivierungsenergie des viskosen Flusses, b) auf Grund von Viskositätsdaten und c) durch Zusammenschieben der Kriechkurven entlang der log. Zeit-Achse. Die Werte für Polyisobutylen geben eine Bestätigung der theoretischen Annahmen. Die Aktivierungsenergie ist praktisch konstant und

berechnet sich zu 20,1 kcal/mol. Demgegenüber zeigt der Kautschuk eine beträchtliche Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von E-Modul. Es wurden drei Bezugskurven aufgestellt, nämlich nach a) unter Zugrundelegung einer mittleren Aktivierungsenergie, nach c) und d) auf der Basis einer linear mit dem E-Modul zusammenhängenden Aktivierungsenergie, derart, daß Vorgänge mit kurzer Retardierzeit höherer Aktivierungsenergien bedürfen als solche mit langer Retardierzeit. Bemerkenswert ist, daß die nach der letzteren, theoretisch unwahrscheinlichen Annahme aus den Meßdaten errechnete Kurve praktisch keine Streuung aufweist. Die Kurven nach a), b) und d) zeigen Divergenz im Gebiet kurzer und mittlerer reduzierter Zeitwerte, fallen aber im Gebiet langer reduzierter Zeiten zusammen.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Gast, Th.-Darmstadt, **Messungen der spezifischen Wärme verschiedener Kunststoffe in Abhängigkeit von der Temperatur.** (Kunststoffe **43**, 15, 1953.) (4 S.)

Es werden ein Kalorimeter nach der Aufheizmethode, ein Dampfkalorimeter und ein Kalorimeter mit konstantem Wärmestrom beschrieben. Die verschiedenen Arbeitsweisen werden besprochen, und von jedem Kalorimeter werden Meßergebnisse an einigen Kunststoffen mitgeteilt. Abschließend erfolgt eine gegenseitige Abwägung der Vorteile der einzelnen Kalorimetertypen.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Stoeckhert, K.-Hannover, **Zur Praxis der Molekulargewichtsbestimmung von Hochpolymeren.** (Kunststoffe **43**, 36, 1953.) (1 S.)

Bedeutung und Messung des in der Technik zur Kennzeichnung des Polymerisationsgrades von Hochpolymeren gebräuchlichen Fikentscherschen k-Wertes mit Zahlentafel zur Umrechnung von η_{rel} auf k-Wert. Zusammenhang des k-Wertes mit der in den USA gebräuchlichen entsprechenden Kennzahl.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Kocher, R. und Ch. Sadron-Straßburg, **Viskosimetrische Untersuchungen an verdünnten Lösungen von Poly-α-chlorvinylessigsäure.** (Makromol. Chem. **10**, 172, 1953). (11 S.)

Das viskosimetrische Verhalten der Poly-α-chlorvinylessigsäure in Methanollösung und ihres Natriumsalzes in wäßriger und Kochsalzlösung weicht stark von dem der ähnlich gebauten Polymethacrylsäure unter analogen Bedingungen ab. Poly-α-chlorvinylessigsäure und ihr Salz weisen nicht mehr die Eigenschaften einer statistischen Kette auf. Der α-Wert in der Gleichung $[\eta] = KM^{\alpha}$ liegt immer unter 0,20. Die Viskositätszahl ist bei gleichem Polymerisationsgrad viel kleiner als bei Lösungen anderer, „normaler" Polyelektrolyte. Diese Anomalien werden auf das Vorliegen in sich stark geknäuelter Molekülketten infolge „Verknüpfungen" zwischen den Molekülkettensegmenten zurückgeführt, deren Ursache wahrscheinlich die Chloratome in den Seitengruppen sind.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Gregor, H. P. und M. H. Gottlieb-Brooklyn, N.Y., **Untersuchungen an Ionenaustauscherharzen. VIII. Aktivitätskoeffizienten diffusionsfähiger Ionen in verschiedenen Kationenaustauscherharzen.** (J. Amer. Soc. **75**, 3539, 1953). ($4^1/_2$ S.)

Phasengleichgewichte von HCl-, LiCl-, KCl-, Kaliumacetat-, Kaliumsulfat- und NH_4Cl-Lösungen verschiedener Konzentration mit sulfonierten Polystyrol/Divinylbenzol-Kationenaustauscherharzen verschiedener Vernetzungsgrade (0,4—26 % Divinylbenzolgehalt) wurden ermittelt und die Aktivitätskoeffizienten für diese Elektrolyte in der Harzphase berechnet. Bei konzentrierten Lösungen nähern sich die Werte der Aktivitätskoeffizienten in der Harzphase denen für die Lösungsphase. Aus den Befunden wird die Schlußfolgerung gezogen, daß die beobachtete starke Abnahme der Aktivitätskoeffizienten der beweglichen Kationen mit zunehmender Verdünnung (unter 0,5 molar) durch elektrische Effekte infolge der starken Potentialfelder der fixierten Anionen — analog Debye-Hückel-Effekten — verursacht wird.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Gregor, H. P., B. R. Sundheim, K. M. Held und M. H. Waxman-Brooklyn, N. Y. **Untersuchungen an Ionenaustauscherharzen. V. Wasserdampfabsorption.** (J. Coll. Sci. **7**, 511, 1952). ($23^1/_3$ S.)

Um die Beziehungen zwischen Struktur, physikalischen Eigenschaften und Ionenaustausch von Ionenaustauscherharzen aufzuklären, wurde die Thermodynamik der Wasseraufnahme an Sulfonsäureharzen auf Polystyrolbasis mit verschiedenen Vernetzungsgraden, an einem Carbonsäureharz und einem quarternären Aminharz untersucht. Einige Absorptionswärmen wurden kalorimetrisch ermittelt und freie Energien, Absorptionswärmen und Entropien berechnet. Das Wasseraufnahmeverhalten von Sulfonsäureharzen wurde mit dem von Schwefelsäure verglichen und dabei der Schluß gezogen, daß die Sulfonsäuregruppen osmotisch inaktiv sind. — Ferner wurden die Änderungen der Wasseraufnahme mit dem Ionenzustand bei Sulfonsäureharzen erörtert und gedeutet und die partiellen Molvolumina der hydratisierten Harzsysteme untersucht. Das Verhalten vernetzter Polystyrolsulfonsäureharze wird unter dem Gesichtspunkt einfacher, starker Elektrolyte in wäßrigen Medien erörtert. Diese Auslegung ist im Bereich von 0—75 % relativer Feuchtigkeit gültig; im höheren Bereich macht sich der Einfluß der Vernetzung bemerkbar.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

VII. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse usw.

Cox, R. P., R. D. Jerabek und J. C. Konen-Minneapolis, Minnesota. **Ester von Polyallylalkoholen als Schutzanstrichträger.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **30**, 360, 1953). (5 S.)

Polyallylalkohole wurden als vorzügliche Mittel zur Veresterung von Sojaöl-, Leinöl- und Harzsäuren gefunden. Gemischte Glycerinpolyallylester von Sojaöl mit 10—15 % Polyallylalkohol waren den Leinölfilmeigenschaften überlegen. Vollständig veresterte Soja- oder Leinöle mit 21—25 % Polyallylalkoholen waren besser als die Standardlacke aus Soja- oder Leinöl. Drei verschiedene Möglichkeiten der Esterbildung können verwendet werden: 1. Veresterung monomerer Fettsäuren und anschließende Polymerisation, 2. Veresterung polymerer Fettsäuren und 3. Veresterung monomerer Fettsäuren mit polymerem Allylalkohol. Eigenschaften und Zusammensetzung der hergestellten Ester entnehme man dem Original.

B. Roßmann (Wiesbaden)

VIII. Faden- und Folienforschung

c) Folienzustand (Papier)

Brown, G. L. und J. P. Soullin-Philadelphia, **Eindringen von Wasser in Filme aus Emulsionen Polymerer.** (Ind. engg. Chem. **45**, 743, 1953.) ($3^3/_4$ S.)

Dringt Wasser in Filme, die sich aus Emulsionen abgesetzt haben, ein, so tritt Erweichen, Weißfärbung und Adhäsionsverlust ein. Es wird angenommen, daß die treibende Kraft des Eindringens auf die Unterschiede im Wasserdampfdruck, dem der Film ausgesetzt ist, zurückzuführen ist. Die entgegengesetzte Kraft ist der Widerstand des Films gegen eine Ausdehnung durch Akkommodierung der „Wasser-Zellen" und ist daher eine Funktion des elastischen Moduls des Films. Kapillares Eindringen ist bei einem gut ausgebildeten Film von geringer Wichtigkeit, da kein Wasser von einer gesättigten Salzlösung absorbiert wird.

K. Steiner (Dachau)

Croome, R. J.-Poona, Indien, National Chemical Laboratory, **Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Gelatinesolen.** (J. Appl. Chem. **3**, 330, 1953.) ($4^1/_2$ S.)

Es wurden 4-, 5- und 6%-ige Sole einer isoelektrischen Knochengelatine hergestellt, und es wurde gefunden, daß sich die Temperaturabhängigkeit ihrer Viskosität mit der Andradeschen Gleichung $v = A \cdot \exp \cdot (K/T)$ darstellen läßt, wobei A und K Konstanten sind, die sich auf die verwendete Flüssigkeit beziehen. A ist eine Funktion der gewichtsmäßigen Gelatinekonzentration im Sol. Aus den Versuchsergebnissen wird die Arbeitshypothese aufgestellt, daß das während des Quellvorgangs von der Gelatine absorbierte Wasser durch die dispergierten Teilchen zurückgehalten wird und daß der Viskositätsabfall der Gelatinesole mit steigender Temperatur hauptsächlich auf fortschreitende Abnahme der absorbierten Wassermenge zurückzuführen ist. Dieses tritt in das freie dispergierende Medium ein, und dadurch wird das Verhältnis Gewicht der dispergierten Phase zum Gewicht der Dispersionsflüssigkeit herabgesetzt. Drückt man die Viskosität als Funktion dieses Verhältnisses aus, so kommt man zu einer Gleichung, welche die Temperaturabhängigkeit von der Gelatinekonzentration ausdrückt. Das umgekehrte Verhalten der Temperaturabhängigkeit der Viskosität wird mit Zerstörung und nachfolgender Wiederbildung von Wasserstoffbindungen zwischen Wassermolekülen und lyophilen Peptidgruppen der Gelatineteilchen erklärt.

K. Steiner (Dachau)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Webb, M.-Cambridge (Engl.), **Die Präparation und die Merkmale der Deoxypentosenucleasen der Kalbsthymus und leukämischen Gewebes der Maus.** (Expt. Cell Res. **5**, 27, 1953.) (11 S.)

Die aus Homogenisaten isolierten gereinigten Nucleasen haben optimale Aktivität bei p_H 5 und werden inaktiv bei Neutralität und durch Dialyse (reversibel durch niedrige Konzentrationen von Na^+ oder Mg^{++}).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lazarow, A., S. J. Cooperstein und J. W. Patterson-Cleveland (Ohio), **Untersuchungen über den Mechanismus der Janusgrün B-Färbung der Mitochondrien I—III.** (Expt. Cell. Res. **5**, 56, 69 und 82, 1953.) (42 S.)

Nach Diskussion der Literatur (I) werden in II die Absorptionsspektra von Janusgrün B, G und Dimethylsafranin, der Einfluß von Verschiebungen und Reduktion durch Cystein und Gluthytion und nach der polarographischen Methode behandelt, in III die Reduktion durch isolierte Enzymsysteme, wie Milchsäure- und Glukosedehydrogenasen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Garber, B.-Chigago, **Quantitative Untersuchungen über die Abhängigkeit der Zellmorphologie und -beweglichkeit von der Feinstruktur des Mediums in Gewebekulturen.** (Expt. Cell. Res. **5**, 132, 1953.) (15 S.)

Fibrozyten des Hühnchenherzens in vitro ergeben eine um so stärkere Annäherung an Spindelformen, je mehr die Konzentration des Kulturplasmas zu- und das p_H zwischen 8,0 und 5,6 abnimmt. Gleichzeitig nimmt die Zahl der von den Zellen ausgeschickten Pseudopodien ab und das Verhältnis von Länge zu Breite der Zellen und ihrer Kerne zu und wächst anfangs auch die Beweglichkeit der Zellen. Die Deutung berücksichtigt die Beschaffenheit des Fibrinnetzwerks und die Reaktion der Zellen darauf.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bairati, A.-Bari und F. E. Lehmann-Bern, **Strukturelle und chemische Merkmale des Plasmalemma von Amobea proteus.** (Expt. Cell. Res. **5**, 220, 1953.) (14 S.)

Außer der Bestätigung polarisationsoptischer Befunde wird der Nachweis der Formdoppelbrechung erbracht und elektronenmikroskopisch das Auftreten eines Films von 500 Å Dicke aus kleinen kugeligen Körpern gezeigt. Nach den chemischen Reaktionen muß das Plasmalemma aus einer Menge Mokupolysacchariden bestehen, die wahrscheinlich mit Proteinen gekoppelt sind.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Johnson, P. und H. R. Landolt-Cambridge, **Myosin, Actin und ihre Wechselwirkung.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 179, 1951). (18 S.)

Myosin, Actin und Actomyosin werden aus Kaninchenmuskel isoliert und in der Ultrazentrifuge und mit Hilfe der Lichtzerstreuungsmethode untersucht. Myosin erweist sich in höherer Salzkonzentration als monodispers, während bei niederern Werten eine beträchtliche Aggregation vorkommt. Sein Molekulargewicht beträgt 1×10^6. Actin ist weder in der G- noch in der F-Form monodispers. Die schnell sedimentierende Komponente (45—60 S) wird F-Actin zugeschrieben, ihre Lösungen zeigen Strömungsdoppelbrechung und hohe Viskosität, die langsam sedimentierende Komponente mit einer Sedimentationskonstante von etwa 5—7 S entspricht dem G-Actin. Ihre Molekulargewichte liegen bei $4{,}7 \times 10^6$ und $1{,}3 \times 10^5$. Actomyosin kommt immer zusammen mit Actin oder Myosin vor, das Gleichgewicht liegt bei niedermolaren Salzlösungen auf der Seite des Actomyosin, bei höheren Salzkonzentrationen ist der Komplex vollständig dissoziiert. Das Verhältnis, mit welchem Actin und Myosin in Actomyosin vertreten sind, läßt sich wegen der Polydispersität des Actins noch nicht angeben, wahrscheinlich kommen auf 2—3 Moleküle Myosin ein Molekül Actin. Die Dissoziation des Actomyosins untes der Wirkung des Adenosintriphosphates wird mit der Lichtstreuung verfolgt.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Weibull, C.-Uppsala, **Bakteriengeißeln als faserartige Makromoleküle.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 195, 1951). ($7^1/_2$ S.)

Die Darstellung von Bakteriengeißeln aus Proteus vulgaris, Stamm X 19, und in einigen Fällen aus Bacillus

subtilis in praktisch reinem Zustande wird beschrieben und einige chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften mitgeteilt. Die Geißeln dienen den Bakterien als Bewegungsorgane. Sie sind ferner charakterisiert durch ihre antigenen Eigenschaften, da im Geißelapparat das H-Antigen gebildet wird, während im Bakterienleib das somatische oder O-Antigen verankert ist. Beide Antigene zeigen eine reiche Differenzierung und rufen bei der Immunisierung jedes für sich ein homologes Agglutinin hervor. Die Bakteriengeißeln werden durch fraktionierte Zentrifugierung isoliert. Die einzelnen Geißeln sind etwa 120 Å dick und von verschiedener Länge. Sie bilden Spiralen mit einer konstanten Periode entlang der Spiralenachse. Die Periode beträgt bei Proteus vulgaris 2,0 μ und bei Bacillus subtilis 2,5 γ. Sie werden im Lichtmikroskop durch geeignete Farbstoffe und im Elektronenmikroskop nach Goldbestäubung sichtbar gemacht. In der Ultrazentrifuge und bei der Elektrophorese bewegen sich die Geißeln homogen. Sie werden bei niederen p_H-Werten unstabil und zerfallen in kleinere Einheiten mit einem Partikelgewicht von etwa 40000. Die Geißeln der Bakterien stellen reine oder fast reine Eiweißsubstanzen dar. Aus Röntgenanalysen wird geschlossen, daß sie zu der Keratin-Myosin-Epidermis-Fibrinogen-Gruppe der Faserproteine gehören.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Szent-Györgyi, A.-Woods Hole, **Kontraktile Muskelproteine.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 199, 1951). (5 S.)

Die Muskelkontraktion ist ein Vorgang, an welchem die beiden Proteine Actin und Myosin maßgeblich beteiligt sind. Im ruhenden Muskel sind sie durch die Coulombschen Abstoßungskräfte voneinander getrennt, im arbeitenden Muskel dagegen bilden sie einen Komplex, das Actomyosin, welches in Gegenwart von Adenosintriphosphat (ATP) aus der gestreckten Form in eine Modifikation von kürzerer Länge und kleinerer freier Energie übergeht. Actin besteht aus gering hydratisierten, kugeligen Einheiten mit einem Molekulargewicht von 7×10^4, das Myosin aus dünnen und langen Fasern vom Molekulargewicht $8{,}4 \times 10^5$, einer Länge von 3500 Å und einer Dicke von 20 Å. Bei der Muskelkontraktion treten 1 Molekül Actin mit 4—5 Molekülen Myosin zum Actomyosin zusammen. Die Wirkung des ATP bei dieser Reaktion ist streng spezifisch und kann nur durch Inosintriphosphat ersetzt werden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Leyon, H.-Uppsala, **Einige physikalisch-chemische Eigenschaften des Virus der spontanen Mäuse-Encephalomyelitis, Stamm FA.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 217 1951). (4 S.)

Das Virus der spontanen Mäuse-Encephalomyelitis wird dargestellt durch Behandeln mit Äther, Fällung bei p_H 4,3—4,5, nieder- und hochtourige Zentrifugierungen, Lagern für einige Wochen bei —15° C in gefrorenem Zustand und in einigen Fällen Präzipitation mit ein Drittel gesättigter Ammonsulfatlösung. — Die Virusaktivität ist an eine mehr oder weniger sphärische Partikel gebunden, welche nach Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop einen Durchmesser von etwa 28 mμ besitzt. Die Lichtabsorptionskurve des hochgereinigten Produktes zeigt ein deutliches Maximum bei 2600 Å, welches für den Purin- und Pyrimidinring typisch ist. Es enthält also oder stellt selbst ein Nukleoprotein dar. — Die Sedimentationskonstante von 160 bis 165 S in 0,01 m Phosphatpuffer vom p_H 7,9 entspricht größenordnungsmäßig einer sphärischen Partikel von 28 mμ Durchmesser. Der Diffusionskoeffizient ist wahrscheinlich kleiner als $1{,}7 \times 10^{-7}$ cm²/sec. — Das reinste Viruspräparat besitzt einen biologischen Titer von 9,5 log I D_{50}/ml. I D_{50} bedeutet die Dosis, welche eine Infektion von 50% hervorruft. Da Δn^{20} 5460 Å $= 19 \times 10^{-4}$ für $\Delta c = 1\%$ (n = Brechungsindex und c = Konzentration) und die Dichte der Partikeln 1,3 beträgt, entfallen auf I D_{50} 3×10^{-4} Partikeln. Es muß also eine große Menge aktiver Partikeln in das Mäusehirn injiziert werden, um eine Infektion auszulösen, oder die meisten Partikeln sind nicht infektiös.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Markham, R.-Cambridge, **Physikochemische Untersuchungen an dem Mohrrübenmosaikvirus.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 221, 1951). ($7^1/_2$ S.)

Aus Pflanzen wie Chinakohl und Rüben, welche vom Mohrrübenmosaikvirus befallen waren, wurden zwei Proteine isoliert und deren physikalisch-chemisches Verhalten untersucht. Beide Proteine sind sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften sehr ähnlich. In der Tiselius-Elektrophorese-Apparatur wurde von dem Gemisch über einen weiten p_H-Bereich nur eine einzige scharfe Bande beobachtet; der isoelektrische Punkt beider isolierter Proteine liegt bei p_H 3,75. Die Diffusionskonstanten, die Molekülduchmesser und die Dichten der Kristalle sind beinahe gleich groß. Keine Unterschiede wurden in der Reaktion mit Antiserum festgestellt, vielleicht der empfindlichste Nachweis der Ähnlichkeit der beiden Virusproteine. Sie unterscheiden sich aber in ihrem Sedimentationsverhalten. Diese Eigenschaft wurde bei ihrer Isolierung zu Hilfe genommen. Ihre Sedimentationskonstanten liegen bei 48,8 und 106 Svedbergeinheiten, ihre Molekulargewichte betragen $3{,}0 \times 10^6$ und $4{,}97 \times 10^6$. Die schwerere Komponente enthält 21—27% Nukleinsäure und ist Träger des infektiösen Prinzips.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Wyckoff, R. W. G.-Bethesda (Maryland), **Die Feinstruktur des Protoplasmas in gesunden und viruskranken Zellen.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 230, 1951). ($9^3/_4$ S.)

Die Kenntnis der Feinstruktur im Protoplasma ist Voraussetzung für das Verständnis des Lebensprozesses. Das Elektronenmikroskop gestattet einen Einblick in Einzelheiten von Gewebsschnitten und offenbart ein schwammähnliches Gefüge des Protoplasmas. Eine vorzügliche Modellsubstanz stellt das Gelatinegel dar. Einen weiteren Fortschritt bei der Aufklärung der Protoplasmastruktur bedeutet die Bestimmung der Veränderungen, welche durch Viruskrankheiten im Protoplasma hervorgerufen werden. Solche Änderungen hängen weitgehend von der Art und dem Stamm des verwendeten Virus ab und können in einer Schrumpfung oder einem Zerfall des Protoplasmas bestehen. Mit Hilfe des Elektronenmikroskopes können diese Einwirkungen der Viren verfolgt werden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Quadbeck, G. und K. Randerath-Heidelberg, **Die Wirkung von Rutin auf die Blut-Hirnschranke.** (Z. Naturforschg. **8b**, 370, 1953). (4 S.)

Durch Erniedrigung des Blut-p_H wird die Blut-Hirnschranke (BHS) abgedichtet; eine Alkalisierung macht sie durchlässiger. Es war zu erwarten, daß eine lokale p_H-Senkung im Bereich der Kapillarendothelien ebenfalls eine Abdichtung der BHS zur Folge haben werde. Um eine verringerte Permeabilität der BHS hervorzurufen, wurde das Flavonolglykosid Rutin, welches durch seine vier phenolischen Hydroxylgruppen

sauren Charakter besitzt, herangezogen, um sie nachzuweisen, wurde Methylenblau verwendet. Leukomethylenblau tritt zwar wie im Normalfall leichter als das Farbsalz durch die Schranke, die Durchlässigkeit ist aber insgesamt durch Rutin verringert. Bei der Maus werden noch durch Rutin-Vorbehandlung die krampfauslösende und die letale Cocain-Dosis erhöht.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Riley, D. P. und U. W. Arndt-London, **Röntgenstrahluntersuchungen der molekularen Struktur von globulären Proteinen.** (Nature, **169**, 138, 1952). (2 S.)

Röntgenuntersuchungen an Rinderserumalbumin ergaben gute Übereinstimmung mit der von Pauling und Corey berechneten radialen Verteilungskurve der Elektronendichte, welche unter der Voraussetzung gewonnen wurde, daß eine Windung der Proteinspirale aus 3,7 Aminosäureresten („α-helix") besteht. Die Spirale mit 5,1 Aminosäureresten in einer Windung („γ-helix") welche von anderer Seite vorgeschlagen wurde, konnte damit ausgeschlossen werden. Die höheren Maxima (10—12 Å) lassen darauf schließen, daß die Spiralen elliptisch und nicht kreisförmig sind.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Baudet, J., O. Croissant, D. G. Dervichian, M. Joly und J. Mossé-Paris, **Änderung der Größe und der Größenverteilung von Tabakmosaikviruspartikeln in Abhängigkeit von der Darstellungsmethode.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 236, 1951). (11 S.)

Mit Hilfe des Elektronenmikroskopes und der Strömungsdoppelbrechung wird gezeigt, daß Länge und Polydispersität von Tabakmosaikviruspartikeln größtenteils von der Darstellungsmethode abhängen. Der Einfluß der Ultrazentrifugierung, der Aussalzung, der Fällung bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration, der Dialyse und Elektrodialyse wird unter diesem Blickwinkel untersucht. Die in der Literatur bisher gemachten Größenangaben müssen auf die Reinigungsmethoden des Virus bezogen werden. Auch im Ausgangsmaterial, dem Preßsaft der Blätter, treten deutliche Größenunterschiede zutage. Die Partikelgröße variiert von einigen hundert bis 20000 Å. Am meisten, und zwar mit 17%, kommt die Partikel mit einer Länge von etwa 3000 Å vor.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Berkes, I. und V. Karas-Zagreb, **Papierelektrophorese. I. Einfluß der Leitfähigkeit von Pufferlösungen auf den Auflösungsgrad der Eiweißstoff-Gemische.** (Arhiv kem. **24**, 73, 1952). ($9^1/_2$ S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung.)

Eingehend wurde der Einfluß der Leitfähigkeit der Pufferlösungen auf die Beweglichkeit der Kolloidionen bei der Papierelektrophorese untersucht. Die Versuche wurden mit dem menschlichen Serum durchgeführt, wobei zum Vergleich der Effekte die Trennbarkeit des Albumins vom γ-Globulin diente. Es konnte festgestellt werden, daß die Leitfähigkeit mit der Pufferwirkung in Verbindung steht. Ein Versuch, die Ionenstärke und die Wirkung der Pufferlösungen in Verbindung zu bringen, scheiterte vollkommen.

E. Matijević (Zagreb)

Putnam, F. W. und B. Udin-Chicago, **Proteine bei multiplem Myelom. I. Physikochemische Untersuchung der Serumproteine.** (J. Biol. Chem. **202**,727, 1953.) ($16^1/_2$S.)

Putnam, F. W. und P. Stelos-Chicago, **II. Bence-Iones-Proteine.** (J. Biol. Chem. **203**, 347, 1953.) (12 S.)

Bei multiplem Myelom, einem Tumor des Knochenmarks, weist die elektrophoretische Verteilung der Serumproteine eine charakteristische Veränderung auf. Daneben werden in den meisten Fällen typische Proteine durch die Niere ausgeschieden. Die Zunahme der Globuline im Serum ist auf eine Fraktion, das MM-Protein, beschränkt, die zwar auffallend homogen ist, deren elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit sich aber von Fall zu Fall ändert und um die Beweglichkeit des normalen γ-Globulins streut.

Es wird angenommen, daß beim multiplen Myelom ein Globulin, welches von Patient zu Patient verschieden sein kann, wahllos aus der Familie der γ-Globuline ausgesucht und bevorzugt synthetisiert wird.

Die Proteine, welche bei multiplem Myelom im Harn auftreten und nach ihrem Entdecker Bence-Iones-Proteine genannt werden, sind durch ein ungewöhnliches Verhalten bei der Hitzekoagulation charakterisiert. Sie stellen homogene Substanzen dar, unterscheiden sich aber bei den einzelnen Patienten besonders im Molekulargewicht und im isoelektrischen Punkt.

Unter dem Begriff „Bence-Iones-Proteine" wird eine Gruppe von Proteinen zusammengefaßt, welche im Harn von Patienten mit multiplem Myelom auftreten und durch die Eigenschaft charakterisiert sind, zwischen 45 und 55° C zu präzipitieren und sich bei weiterem Erwärmen wieder aufzulösen. Bei Untersuchungen über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration stellte sich heraus, daß die Präzipitation nur in einem engen Bereich nahe des isoelektrischen Punktes auftritt. Neben dem p_H-Wert spielt bei dem Verhalten der Bence-Iones-Proteine bei höherer Temperatur auch die Konzentration eine entscheidende Rolle. Eine zu hohe Proteinkonzentration kann die Wiederauflösung oberhalb 55° C verhindern. Um diese Unsicherheiten auszuschalten, wird eine neue Definition vorgeschlagen. Unter Bence-Iones-Proteinen werden Harnproteine verstanden, welche in einem bestimmten p_H-Bereich und unterhalb einer bestimmten Konzentration eine eindeutige Hitzereaktion zeigen, deren Molekulargewicht niedriger als das des Serumalbumins ist und welche den Forderungen der physikalischen Homogenität genügen. Nur etwa die Hälfte der untersuchten Harnproteine von Personen mit multiplem Myelom erfüllt diese Bedingungen. Es fand sich aber kein Bence-Iones-Protein, welches in allen seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften mit einem zweiten übereingestimmt hätte. Ihre isoelektrischen Punkte fallen in den p_H-Bereich zwischen 4,6 und 6,7, ihre elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten zwischen $-1{,}2$ und $-4{,}7 \times 10^{-5}$ cm²/V sec, ihre Sedimentationskonstanten liegen, unabhängig von der Konzentration, zwischen 3,1 und 3,6 Svedberg-Einheiten, und ihr Molekulargewicht wurde zu etwa 43×10^3 errechnet. Das niedrige Reibungsverhältnis f/f_0 deutet auf symmetrische Moleküle hin. Labile Bindungen innerhalb des Moleküls werden durch die Koagulation bei 50° C geschützt, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen werden sie unter Auflösung des Niedersohlages gespalten. Auch beim Ansäuern auf p_H 3 oder 4 werden diese Bindungen gelöst, die Sedimentationskonstante fällt steil ab, und im elektrischen Feld treten mehrere Komponenten auf. Immunologische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Bence-Iones-Proteine in mindestens zwei Gruppen mit spezifischem Antigencharakter eingeteilt werden können. Beide Gruppen können gleichzeitig in demselben Urin auftreten.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Herrmann, E.-Zagreb, **Beitrag zur Kenntnis der Tonerdehydratabscheidung nach Bayer.** (Arhiv kem. **25**, 71, 1953). (10 S., Orig. deutsch.)

Es wird der Lösungsvorgang von Hydrargillit in 4-n-NaOH-Lösung kinetisch bei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Bekanntlich ist für die meisten Lösungsvorgänge die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Faktor, was unter der Voraussetzung gilt, daß die eigentliche Lösungsreaktion an der Grenzfläche mit unendlicher Geschwindigkeit erfolgt. Beim Lösungsvorgang von Hydrargillit in NaOH-Lösung ist diese Voraussetzung nicht erfüllt. Der Vorgang wird rechnerisch behandelt und gezeigt, daß an der Phasengrenzfläche keine Sättigung herrscht. Man findet eine Konzentration γ (kleiner als die Sättigungskonzentration), die aber im Hinblick auf die Geschwindigkeit des Vorgangs verhältnismäßig groß ist. Die Ursachen der Verzögerung beim Ablauf der Lösungsreaktion werden diskutiert.

E. Matijević (Zagreb)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Jones, S. P. und J. K. Tyson-Chicago, **Das rheologische Verhalten eines Schmieröles bei Temperaturen unterhalb seines Fließpunktes.** (J. Coll. Scie. **7**, 272, 1952.) (12 S.)

An einem Schmieröl mit Fließpunkt (pour point) — 15° und einer Komposition aus diesem Öl und n-Octacosan werden bei Temperaturen unterhalb des Fließpunktes in einem Rotationsviskosimeter Viskositätsmessungen vorgenommen, derart, daß die Abnahme der Viskosität mit der Dauer der Scherung bei verschiedenen aber jeweils konstanten Schergeschwindigkeiten durch Beobachtung der Abnahme der Scherspannung ermittelt wird. Diese Abnahme der Scherspannung erfolgt bei sehr kleinen Schergeschwindigkeiten nach einer anderen Gesetzmäßigkeit als bei höheren Schergeschwindigkeiten. Auch bleibt der durch sehr kleine Schergeschwindigkeiten verursachte Viskositätsabfall beim Ausruhen der Masse über 2 Stunden erhalten, während die Viskosität nach vorangehender hoher Schergeschwindigkeit beim Anhalten sofort wieder ansteigt und innerhalb ca. 30 Minuten auf den alten Wert zurückkommt. Demzufolge spielen sich bei höherer Schergeschwindigkeit gleichzeitig zwei Vorgänge ab: 1. innerhalb der Beobachtungszeit von 2 Stunden irreversibler Zusammenbruch der Ausgangsstruktur, sichtbar nur bei langsamer Scherung; 2. reversible Thixotropie bei hoher Schergeschwindigkeit. Letzteres kann mit einer Molekülorientierung oder auch mit einem durch die Scherarbeit hervorgerufenen Temperatureffekt erklärt werden. Berechnung des Temperatureffektes und Vergleich mit dem experimentellen Befund zeigt, daß der Temperatureffekt zwar eine große Rolle spielt, aber nicht zur Erklärung des gesamten Viskositätsabfalls nach 2. ausreicht. Für die n-Octacosan-Öl-Suspension ergibt sich im Bereich langsamer Scherung eine der aufgewendeten Scherarbeit proportionale Zunahme der Fließfähigkeit (unter Ausschluß von Temperatureffekten) und ein allmählicher Übergang vom plastischen zum Newtonschen Fließen. Hier besteht offenbar ein Netzwerk von an den Berührungspunkten zusammengewachsenen Kristallen, welches unter der Wirkung der Scherung allmählich zerstört wird.

W. Trautvetter (Troisdorf)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Tordella, J. P. und R. E. Jolly-Wilmington, Del., **Fließen von geschmolzenem Polyäthylen.** (Mod. Plastics, Okt. **1953**, 146). ($3^1/_4$ S.)

Das Extrusion-Plastometer (ASTM: D 1238-52 T) hat sich zur Bestimmung der Schmelzviscosität von Polyäthylen gut bewährt und eingeführt. Die Apparatur und Methode werden beschrieben und erörtert.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Škarica, N.-Zagreb, **Papierelektrophorese der Serum-Eiweißstoffe. I. Beitrag zur Methodik der Papierelektrophorese.** (Arhiv kem. **24**, 85, 1952). ($17^1/_2$ S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung.)

Es wurde ein einfacher Apparat und Methode für die Papierelektrophorese eingehend beschrieben. Zur Prüfung der Methode wurde das Pferdeserum elektrophoretisch analysiert. Statistische Bearbeitung der Resultate bestätigte eine gute Reproduzierbarkeit.

E. Matijević (Zagreb)

Hermann, G. und E. Oberhausen-Homburg (Saar), **Zur Auswertung von Papierelektrophoresen.** (Naturwiss. **40**, 412, 1953). ($^1/_2$ S.)

Die Extinktion des Elektrophoresestreifens wird durch ein Galvanometer angezeigt, durch das ein Photostrom fließt, der dem durch den Streifen geschickten Licht entspricht. Der erhaltene Kurvenzug besteht aus mehreren ineinander übergehenden Gaussschen Verteilungskurven, deren Flächen der Konzentration der an die Proteinkomponente fixierten Menge von Bromphenolblau entsprechen und nach der Formel $1{,}064 \cdot c \cdot a$ ermittelt werden (c Höhe, a Breite der Gausskurve bei halber Höhe).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Helmes, E.-Frankfurt/Main, Farbwerke Höchst, **Ein registrierbares Viscosimeter zur Aufnahme von Fließkurven.** (Chem.-Ing.-Technik **25**, 390, 1953.) ($4^3/_4$ S.)

Viele anwendungstechnisch wichtige Stoffe, wie Emulsionen, Suspensionen, plastische Massen, Druckverdickungsmittel, Anstrichfarben und dergl. zeigen ein von newtonschen Flüssigkeiten abweichendes Fließverhalten, so daß es sich empfiehlt, bei ihnen das Geschwindigkeitsgefälle G als Funktion der Schubspannung graphisch darzustellen. Die in der Praxis meist verwendeten Kugelfall- oder Kapillarviscosimeter sind jedoch zur Aufnahme derartiger Fließkurven kaum geeignet. Zur Aufnahme von Fließkurven ist ein Paar konzentrisch angeordneter Zylinder, zwischen denen sich die zu prüfende Flüssigkeit befindet und die eine Relativdrehung gegeneinander ausführen, am besten geeignet, doch können mit derartigen Rotationsviscometern die Fließkurven nur punktweise aufgenommen werden, was erhebliche Zeit beansprucht. Das vom Verfasser entwickelte Gerät registriert als Rotationsviscosimeter die eingefüllten Stoffproben automatisch und verwendet außerdem, um die nötigen Verstellkräfte zur Betätigung einer Schreibvorrichtung zu gewinnen, ein Nullverfahren für die Drehmomentermittlung des inneren Zylinders. Einige Anwendungsbeispiele werden beschrieben.

K. Steiner (Dachau)

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 132 und 133 (1953)

O. = Originalarbeit, **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht, **W.T.S.** = Wissenschaftlich-technischer Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**132** oder **133**) an, die zweite die Seitenzahl

Adams, H. E. und B. L. Johnson, Naturkautschuk-Vulkanisate, Vernetzung. **R 133,** 145
Adams, M. E. u. a. s. M. L. Karon
Alberda, G. u. a. s. H. Veldstra
Alberty, R. A. und H. H. Marvin, jr., Eiweiß u. Ionen, Wechselwirkung. **R. 133,** 60
Allirot, R. und L. Orsini, Chlorkautschuke, Struktur. **R. 132,** 50
Amagna, S. V. u. a. s. J. M. Geist
van Amerongen, G. J., Ruß u. Oxydation v. Naturkautschuk. **R. 132,** 48
— Kautschuk, Füllstoffe u. Gasdurchlässigkt. **T. 132,** 165
Andersen, G s. H. Thiele
Anderson, G., Rattenleber-Kern. **R. 132,** 52
Anderson, W. L. s. E. A. Ramskill
Andrews, R. D. u. a. s. R. E. Dillon
Ang, K. P. s. R. W. Green
Angioletti, A., Kautschuk, spannungsopt. Unters. u. Ermüdungserscheinungen. **T. 132,** 164
von Antropoff, A. und G. Lietz, Adsorption v. Gasen v. kleinst. bis höchst. Drucken. **O. 133,** 76
Arndt, U. W. s. D. P. Riley
Ashley, K. D. und W. B. Innes, Aluminiumsilikatkatalysatoren, physikal. Strukt. **R. 132,** 47
Auerbach, I., Vulkanisation mit Mercap.-zothiazol (^{35} Schwefel). **R. 133,** 146
Axilrod, B. M. u. a. s. I. Wolock

Baader, Th., Mooney-Viscometer. **T. 132,** 166
Bagley, E. u. a. s. S. Prager
Bailey, K. s. H. Neurath
Bairati, A. und F. E. Lehmann, Plasmalemma v. Amoeba proteus. **R. 133,** 151
Balduin, H. und P. Wieden, Tone, Benetzgs.- u. Reaktionswärmen an Aktiv —. **R. 132,** 56
Bangert, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik 1953. **T. 133,** 133
Banigan, jr., T. F. s. F. E. Clark
Bannasch, H., Plastometer, vergleichende Messungen. **T. 132,** 166
Barer, R., Mikroskop, Anleitg. z. Gebrauch. **B. 132,** 46
Barrer, R. M. und A. B. Robins, Sorption v. Mischungen. **R. 133,** 54
Bartholomé, E., Tagungsbericht Deutsche Bunsengesellsch. 1953. **T. 132,** 162
Bartunek, R., Zellulosefaser u. Ionen-, Dipol- u. Molekül-Komplexe. **O. 133,** 128
Bartl, H. s. E. Husemann
Bath, J. D. s. O. L. Sponsler
Baud, C. A., J. C. Morard und E. Pernoux, Magermilchgerinnung, elektronenmikr. **R. 133,** 55
Baudet, J., O. Croissant, D. G. Dervichian u. a., Virus, Größenverteilg. v. Tabak u. Darstellungsmethode. **R. 133,** 153
Bayer, O. u. a. s. E. Müller
Beadell, D. A. u. a. s. A. F. Helin
Beavers, E. M. s. J. E. Koroly
Le Beau, D. S. s. E. A. Hauser
Becker, R. R. und M. A. Stahmann, Lysinpolypeptide-Synthese. **R. 133,** 60
Behrens, H., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellsch. 1953. **T. 132,** 162
Benesovsky, F., Pulvermetallurgie, 1. Plansee Seminar. **B. 132,** 46
Berghaus, H., Tagung der Arbeitsgemeinsch. für Schwebstofftechnik 1953. **T. 133,** 134
Berkeš, I. und V. Karas, Eiweißstoff-Gemische, Papierelektrophor. u. Einfl. d. Leitfhgkt. v. Pufferlösg. **R. 133,** 153
Biebl, R., Plasmen, Resistenz pflanzl. — gegen 2,4-D. **R. 132,** 52
Biefeld, L. P. u. T. E. Philipps, Glasverstärkte Schichtstoffe aus Polyester-Plasten. **R. 133,** 147
Biggs, B. S. und W. L. Hawkins, Polyäthylen, oxydative Alterung. **R. 133,** 148
Bisa, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik 1953. **T. 133,** 134, 135
Bixler, D. A., Latexfarben, Viskositäts-Stabilität. **R. 133,** 144
Blyth, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik 1953. **T. 133,** 134
Bodansky, O., Serumphosphohexoseisomerase. **R. 133,** 61
Böhringer, H., Perlonseide, Verstreckung u. physik. Eigensch. **R. 133,** 59
Boischot, P., Landwirtschaftl. Versuchsstationen, Untersuchungen. **R. 132,** 55
Bonner, N. A. s. A. C. Wahl
Bonsall, E. P., L. Valentine und H. W. Melville, Methacrylsäuremethylester, Abbruchreaktion bei Polymeris. **R. 133,** 147
Bose, A. N. und J. Misra, Viskositätsmessungen bei Wasser/Na-caprylat. **O. 133,** 1008
— Viskositätsmessungen bei Wasser/Na-krotonat. **O. 133,** 110
Boudart, M., Metallflächen, Heterogenität. **R. 133,** 141
Bowes, J. H. und J. A. Moos, Kollagen, freie Aminogruppen. **R. 133,** 56
Bowler, W. W., Latex, elektrophoret. Beweglkt. v. Hevea—. **R. 133,** 145

Bradford, E. B. u. a. s. R. E. Dillon
— s. W. A. Henson
Le Bras, J., Kautschuklaboratorien, französ. **T. 132,** 164
Bratfisch, G. u. a. s. J. Ehlers
Brauer P., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellsch. 1953. **T. 132,** 163
Breuer, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik 1953. **T. 133,** 135
Broens, O. und E. Jung, 52. Hauptversammlung d. Deutschen Bunsengesellschaft in Duisburg Mai 1953. **T. 132,** 162
Broese, S. W., Kautschukmilch, rheolog. Unters. **T. 132,** 164
Brooks, S. C., Radioakt. Na. in Valonia. **R. 132,** 53
Broser, W. u. a. s. W. Lautsch
Brötz, H., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellsch. 1953. **T. 132,** 162
Brown, G. L. und J. P. Scullin, Filme aus Emulsionen Polymerer, Eindring. v. Wass. **R. 133,** 150
Brown, R W., W. E. Messer und L. H. Howland, Latex, Filme aus Tieftemperatur GR-S-—. **R. 133,** 146
Broz, I. und K. Weber, Photograph. Schichten, Körnigkeit. **R. 133,** 138
Burmann, N. P. u. a. s. E. W. Taylor
Burton, R. H. s. R. Herzog

Cabrera, N., Oberflächen, Struktur und Adsorption. **R. 133,** 53
Calvin, M. u. a. s. E. Havinga
Campbell, A. W. und Ph. F. Tryon, Butadien-Acrylnitril-Kautschuk, Plastiz. beim Pressen. **R. 132,** 48
Cauer, H., Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik 1953. **T. 133,** 134
Chaminade, R., D. G. Dervichian und M. Joly, Oberflächenviskosimeter, Prinzip konzentr. Ringe. **R. 132,** 59
Cholnoky, B., Plasmalemma. **R. 132,** 53
Clark, F. E., T. F. Banigan jr., J. W. Meeks und I. C. Feustel, Guayule, Kautschuk. **R. 132,** 49
Cleerman, K. J., H. J. Karam und J. L. Williams, Polystyrolfasern und Borsten. **R. 132,** 51
Compagnon, P. und M. Liponski, Naturkautschuk–Ruß, Mischg. **R. 132,** 50
Conrad, C. M. u. a. s. L. Segal
Conté, M., Kautschuk im Latexzustand, Plastizierung. **R. 132,** 49
Cooperstein, S. J. u. a. s. A. Lazarow
Cori, C. F. s. G. T. Cori
Cori, G. T. und C. F. Cori Glykogenspeicherkrankheit. **R. 132, 54**
— u. a. s. B. Illingworth
Cowman, E., J. Cronyn und R. F. Lewarne, Bierwürze, Klärung. **R. 133,** 62
Cox, R. P., R. D. Jerabek und J. C. Konen, Polyallylalkohol, — Ester als Schutzanstrichträger. **R. 133,** 150
Cox, W. L. s. J. R. Shelton
Croissant, O. u. a. s. J. Baudet
Cronyn, J. u. a. s. E. Cowman
Crosby, E. K. u. a. s. W. R. Fetzer

Dahlquist, C. A. und M. R. Hatfield, Polymere, Dehnung weicher — unt. konst. Zugspannng. **R. 133,** 149
Davies, M. und D. R. J. Hill, Polykondensationsreaktion, Kinet. einer nicht-katalys. —. **R. 132,** 46
Davis, W B. u. a. s. W. B. Spencer
Dean, R. B., Sorption v. Dämpfen durch monomolek. Schichten. **O. 133,** 117
Defay, R. u. I. Prigogine
— — (Oberflächenspannung u. Adsorption) Tension superficielle et adsorption. **B. 132,** 177
Dell, R. M., F. S. Stone u. P. F. Tiley, Adsorption v. Sauerst. u. and. Gas. an Kupfer. **R. 133,** 54
Dervichian, D. G. u. a. s. J. Baudet
— u. a. s. R. Chaminade
Dey, A. K. u. a. s. N. K. Kulshrestha
Diannelidis, Th. und K. Umrath, Aktionsströme in Utricularia vulg. **R. 132,** 53
— — Myxomyceten, elektr. Potent. Erregungsvorg. **R. 133,** 62
Dillon, J. H., Synthet. Fasern, Probleme. **R. 133,** 57
Dillon, R. E., E. B. Bradford und R. D. Andrews, Latex, plastizieren eines synthet. —. **R. 133,** 54
Dognon, A., Ultraschall und Anwendung. **B. 133,** 156
Drawert, H., Mikrosomen, Fluorochromierung. **R. 132,** 52
Drechsler, M., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellschaft 1953. **T. 132,** 163
Duke, J. u. a. s. W. K. Taft
Durrum, E. L., Elektrophorese in Filterpapier. **R. 133,** 64
— Mikroelektrophoret. u. mikroionophoret. Technik. **R. 133,** 64
Düsing, W., Glas-Metall-Verschmelzungen, Vakuumdichte. **T. 132,** 44

Eagleton, S. D. s. H. L. Toor
Ecker, R., Kautschuk, Dispergierung v. Füllstoffen. **T. 132,** 164
— Kautschuk, dynamisch. Dämpfg. u. E-Modul. **T. 132,** 167
Eckhaus, S., I. Wolock und B. L. Harris, Farbfilme, Porosität. **R. 132,** 56
Eggleton, A. E. J. und F. C. Tompkins, Therm. Akkommodationskoeffizient v. Gasen. **R. 133,** 54
Ehlers, J. F., Natrium-Phenol-Resol, Säurehärtung. **O. 132,** 7
— , G. Bratfisch und I. Festl, Natrium-Phenol-Resol, Härtung mit Säuren. **O. 132,** 2
— Polymerisation, Einfluß v. Grenzflächen. **O. 133,** 112
von Eichborn, J. L., Tagung d. Arbeitsgem. f. Schwebstofftechnik 1953. **T. 133,** 133
Elmes, P. C. u. a. s. J. C. White
Engel, C. E. u. a. s. W. R. Fetzer
Engell, H. J. s. K. Hauffe
v. Engelhardt, W., Tonsuspensionen, Filtration. **R. 132,** 56
Engell, H. J., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellsch. 1953. **T. 132,** 163
Enslin, O., Buna S-3, ölplastiz. **T. 132,** 163

Esser, H., Fr. Heinzler und W. Scholtan, Serum-Eiweißfraktionen, Trennung mittels Elektrophorese. **R. 132,** 60
— u. a. s. W. Scholtan
Etienne, Y., Silicium, Darstellung v. Schwefelderivaten. **R. 133,** 139
— Alkylhalogensilane. **R. 133,** 139
Evva, F., Lichtstreuung von solvatis. Kolloidteilchen. **R. 133,** 79
Eyring, H. u. a. s. J. A. Lasater
Feldon, M. u. a. s. W. K. Taft

Festl, I. u. a. s. J. Ehlers
Fetzer, W. R., E. K. Crosby, C. E. Engel und L. C. Kirst, Dextrose, Einfl. v. Säure u. Wärme. **R. 132,** 178
Feustel, I. C. u. a. s. F. E. Clark
Fink, H. und F. Heilmeyer, Bierwürze, Kühlen u. Klären. **R. 133,** 63
Fitch, E. B. und E. C. Johnson, Fliehkraftabscheider für fest-flüssige Systeme. **R. 132,** 60
Le Foll, J., Subelat, Zusatzstoff für Kautschuk. **R. 133,** 57
Forschung u. Produktion, Gold- u. Silber-Scheideanstalt, Jubiläumsbericht. **B. 132,** 174
Fox, T. G. s. S. Loshaek
Freiwald, H., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellschaft 1953. **T. 132,** 162
Frey, K., Metallverbindungen, kunstharzverklebte. **R. 132,** 57
Fröhlich, H., Kalander-Problematik. **T. 132,** 167
Fujita, H., Diffusion, exakt. Verlauf im unendl. Halbraum. **R. 133,** 138

Gaeng, M. F. Brauerei, Ultraschallanwendg. **R. 133,** 62
Gage, F. W. u. a. s. R. F. Wolf
Gamson, B. W. u. a. s. W. Q. Hull
Garber, B., Gewebekulturen. **R. 133,** 151
Gast, Th., Kunststoffe, spezif. Wärme u. Temperatur. **R. 133,** 150
Geffcken, W., Wärmefortleitg. im Glas. **T. 132,** 45
Geist, J. M., S. V. Amagna und B. B. Mellor, Portlandzement-Mörtel mit Polyvinylacetat-Emulsionen. **R. 132,** 56
Gensch, Ch. s. W. Scheele
George, W. s. J. W. Kauffmann
Gerhardt, O., Rostschutz. **R. 132,** 58
Gierlinger, W. u. a. s. E. Treiber
Gierich, W., Glas, Oberfl. d. Formenwand u. Strömung. **T. 132,** 44
Giger, G., Kautschuke, peptisierter in der Industrie. **R. 132,** 49
Gillmann, H. H. und W. M. Haines, jr., Elastomere, Oxydation. **R. 132,** 59
Van Gils, G. E., Latex, gelbe Fraktion. **R. 132,** 50
Gombay, L., Phosphor, Thermokraftvariationen bei Gelatine-Farbstoff- —. **O. 133,** 40
Gonon, W. u. a. s. K. H. Meyer
Good, R. J., Kontaktwinkel, Youngsche Gleichg. **R. 133,** 140
Gosh, S. s. S. R. Gupta
— u. a. s. N. K. Kulshrestha
— s. K. K. Varma
Gosting, L. J. und L. Onsager, Diffusionsmethode, Theorie d. Gouy'schen. **R. 133,** 52
Gottlieb, M. H. s. H. P. Gregor
Grassie, N. und E. Vance, Methacrylsäuremethylesterpolymerisation. **R. 132,** 51
Grassmann, W. und K. Hannig, Trennung v. Stoffgem. im elektr. Feld. **R. 133,** 64
— und H. Hörmann, Kollagen u. Gelatine, Endgruppenbestimmungen. **R. 133,** 55
Green, R. W. und K. P. Ang, Kollagen, Adsorption v. Wasserdampf an Derivate. **R. 133,** 58
Gregor, H. P. und M. H. Gottlieb, Kationenaustauscherharz, aktiv.-koeff. diffusionsfäh. Tonen. **R. 133,** 150
— B. R. Sundheim, K. M. Held, Ionenaustauscherharz, Wasserdampfabsorption. **R. 133,** 150
Griffith, T. R. und D. W. MacGregor, Lignin-Natur-Kautschuk-Kopräzipitat, Vulkanisation. **R. 132,** 47
Grimm, G. O., Kunststoffen, langzeit. Beansprg. **R. 133,** 149
Groome, R. J., Gelatinesole, Temperaturabhängkt. der Viskos. **R. 133,** 151
Guggenheim, E. A., Mischungen. **B. 133,** 52
Gupta, S. L., Quecksilbertropfelektrode, Einfl. schwerlöslich. org. Subst. **O. 132,** 21
— und S. Gosh, Adsorption, arseniger Säure an Eisenoxyd. **O. 132,** 141
Gyence, J. M. u. a. s. A. F. Helin

Haines, jr. W. M. s. H. H. Gillman
Hannig, K. s. W. Grassmann
Harreis, F., Schaumzerstörende Wirkg. v. Malzfettsubst. **R. 133,** 63
Harris, B. L. u. a. s. S. Eckhaus
Härtel, O. und G. Vukovits, Kutikulartranspiration. **R. 132,** 53
Hartkamp, H. s. H. Specker
Hasemann, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik, 1953. **T. 133,** 134
Hasselbach, W., H. P. Hofschneider u. a., Aktomyosin, Sol-Gel-Umwandlg. **R. 132,** 54
Hatfield, M. R. s. C. A. Dahlquist
Hauffe, K., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellsch. 1953. **T. 132,** 163
— und H. J. Engell, Chemiesorption u. Fehlordnungstheorie. **R. 133,** 140
Hauser, E. A. und D. S. le Beau, Blasensteine. **O. 132,** 78
Havinga, E., V. Lynch, L. Norris und M. Calvin, Photosynthese. **R. 133,** 62
Hawkins, W. L. s. B. S. Biggs
Hebberling, H., Rostschutz mit Bleiseifen. **R. 132,** 58
Hedvall, J. A., Sinterung u. Festkörperaktivität. **R. 132,** 56
Heepe, F., Bluteiweißreaktionen, unspezifischen. **B. 133,** 136
Hegemann, F., Glas, quant. spektrochem. Gesamtanalyse. **T. 132,** 45

Heilbrunn, L. V., Physiologie, Grundriß der allgem. **B. 132,** 177
Heilmeyer, F. s. H. Fink
Heinzler, Fr. u. a. s. H. Esser
— u. a. s. W. Scholtan
Held, K. M. u. a. s. H. P. Gregor
Helin, A. F., J. M. Gyence, D. A. Beadell u. a., Emulgatoren bei der GR-S-Polymerisation. **R. 133,** 145
Helmes, E., Viskosimeter, registrierend. zur Aufn. v. Fließkurven. **R. 133,** 154
Henson, W. A., D. A. Taber u. E. B. Bradford, Latixfarben, Filmbildung. **R. 133,** 144
Herak, J. und B. Tezak, Silberhalogenid-Sole, Koagulation. **R. 133,** 143
Herdan, G., Diffusionsmessungen, Abschätzung v. Heterogenitäten aus —. **W. K. 133,** 131
Hermann, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik, 1953. **T. 133,** 133
Hermann, G. und E. Oberhausen, Papierelektrophoresen, Auswertung. **R. 133,** 154
Herrmann, E., Tonerdehydratabschdg. nach Bayer. **R. 133,** 154
Hertlein, W. u. a. s. E. G. Hoffmann
Herzog, R. und R. H. Burton, Kautschuk, Abriebwiderst. v. vulk. Weich- —. **R. 132,** 50
Hill, D. R. J. s. M. Davies
Hinsberg, K., Serumeiweißkörper, Fraktionierg. **R. 132,** 60
— u. a. s. W. Scholtan
Hinz, G. s. F. A. Pezold
Hoback, W. H. s. L. A. Melsheimer
Hoffmann, E. G., E. Husemann, R. Lötterle, M. Wiedersheim u. W. Hertlein, Xylanschwefelsäureester, radioakt. indiz. **R. 133,** 61
Höfler, K., Plasmahautschichten. **R. 132,** 53
— und H. Schindler, Vitalfärbbarkeit verschied. Closterien. **R. 133,** 62
Hofschneider, H. P. u. a. s. W. Hasselbach
Holzmann, G. R. und K. H. Moore, Alkalihalogenide, Reorientierung auf Glimmer. **R. 133,** 141
Van Hook, A. und E. J. Kilmartin, Saccharose, Oberflächenenergie. **R. 133,** 141
Hoppe, W. s. F. Reindel
Horio, M. und T. Kondo, Wollfasern, Kräuselg. **R. 133,** 59
Hörmann, H. s. W. Grassmann
Hotop, W., Pulvermetallurgie, Erzeug. v. Dauermagneten. **R. 132,** 57
Hougen, O. A., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellschaft 1953. **T. 132,** 162
Houwink, R., Füllstoffverstärkung u. Thixotropie. **T. 132,** 164
— , A. J. de Vries und J. W. F. van't Wout, Ebonit aus Hevea-Latex. **R. 132,** 50
Howland, L. H., V. C. Neklutin, R. L. Provost, F. A. Mauger, Kautschuk, Polymerisat. v. GR-S-K. bei niedr. Temper. **R. 133,** 144
Hoyer, H., NAPHTHOL-AS. Unters. üb. Wasserstbr. **O. 133,** 7
Hublin, R., Institut Francais du Caoutchouc 1952, Jahresbericht. **R. 132,** 50
— Schwammgummi, Fortschr. bei Herstellg. **R. 132,** 47
Huggins, M. L., Makormolekulare Stoffe. **R. 133,** 64
Huguenot-Henriot, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik, 1953. **T. 133,** 133
Hull, W. Q., H. Keel, J. Kenney jr. und B. W. Gamson, Diatomeenerde. **R. 132,** 60
Husemann, E. und H. Bartl, Amylosemoleküle, Größe u. Gestalt. **R. 133,** 55
— u. a. s. E. G. Hoffmann
Hüttig, G. F., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellsch. 1953. **T. 132,** 162

Illingworth, B. und G. T. Cori, Glykogen, menschliches. **R. 132,** 55
— und J. Larner und G. T. Cori, Glykogene u. Amylopektine, Struktur. **R. 132,** 53, 55
— s. J. Larner
Immergut, E. H., „Popcorn"-Polymerisation. **R. 133,** 149
Ingram, V. M.,Peptidendgruppen, Nachw. als Dimethylaminosäuren. **R. 133,** 61
Innes, W. B. s. K. D. Ashley
— Adsorbate, Behandlung mehrschichtiger als einzige Phase. **R. 133,** 140

Jahnke, K., Fibrinogenbestimmungen, elektrophor. u. gravim. **R. 132,** 54
— u. a. s. W. Scholtan
Jarret, J., Kautschuk, Federn aus K. unter hydrostat. Druck. **R. 133,** 56
Jehle, K., Perlon für Reifen u. a. Gummiwaren. **T. 132,** 166
Jerabeck, R. D. u. a. s. R. P. Cox
Johnson, B. L. s. H. E. Adams
Johnson, E. C. s. E. B. Fitsch
Johnson, P. und H. R. Landolt, Myosin, Actin u. ihre Wechselwirkg. **R. 133,** 151
Johnston, J. H., Gärungsversuche, Beendigg. d. Hauptgärung. **R. 133,** 63
Jolly, R E. s. J. P. Tordella
Joly, M. u. a. s. R. Chaminade
Jones, R. V., C. Moberly und W. B. Reynolds, Elastomere, hydrierte synthetische. **R. 133,** 148
Jones, S P. und J. K. Tyson, Schmieröl, rheologische Verhalten unterhalb s. Fließpunktes. **R. 133,** 154
De Jonge, J., Quecksilber, Verdampfg. aus Lösg. eines Mercurosalzes. **R. 133,** 53
Jung, E. s. O. Broens.
Junghanss, H. und H. Staude Bromsilbereinkristalle, Dichten u. Fehlordnung. **R. 133,** 53

Kahovec, L., G. Porod und H. Ruck, Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an dichtgep. koll. Syst. **O. 133,** 16
Kainradl, P., Kautschuk, Erwärmg. u. Zerstörg. v. Vulkanisaten b. dynam. Beanspr. **T. 132,** 165
Kaplan, J. G., Kataluse an Wasser-Luft-Grenzfläche. **R. 133,** 139
Karam, H. J. u. a. s. K. J. Cleerman
Karas, V. s. I. Berkes
Karon, M. L., M. E. Adams und S. Newman, Baumwollsamenmehl-Extrakte, elektrophoret. Analyse. **R. 133,** 139

Kärrholm, E. M. und B. Schröder, Fasern, Biegemodul mit Resonanz-Frequenz-Methode. **R. 132,** 179
Kast, W. Tagungsber. Deutsche Bunsengesellsch. 1953 **T. 132,** 163
Katsurai, T. und H. Mikawa, Liesegangsche-Phänomen in geneigt. Röhren. **W. K. 132,** 34
Kauffmann, J. W. und W. George, Plastisches Fließen in Polyamidfilmen. **R. 132,** 179
Kaufmann, W. Tagungsber. Deutsche Bunsengesellsch. 1953. **T. 132,** 162
Kazmeier, F. u. a. s. W. Scholtan
Keel, H. u. a. s. W. Q. Hull
Kemball, C. s. G. D. L. Schreiner
Kenney, jr. J. s. W. Q. Hull
Kern, W., Kraftfahrzeugreifen, Abrieb. **T. 132,** 165
Kickstein, G., Kautschuk-Ruß-Systeme, elektr. Messgen. **T. 132,** 166
Kiesskalt, S., Kautschukplast. Mischungen, mech. u. therm. Vorg. bei Verformg. **T. 132,** 167
Kilbourne, F. L. u. a. s. W. B. Spencer
Kilmartin, E. J. s. A. Van Hook
Kine, B. B. s. A. C. Nuessle
Kinzel, H., Zellwände, Entladungspunkt pflanzlicher —. **R. 132,** 52
Kirshenbaum, A. D., A. G. Streng und A. H. Nellen, Kautschukoxydation, Studium mit Isotopenmethode. **R. 132,** 49
Kirst, L. C. u. a. s. W. R. Fetzer
Klaus, W. u. a. s. J. Stawitz
Klumb, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik 1953. **T. 133,** 133
Kocher, R. und Ch. Sadron, Poly- -chlorvinylessigsäure, viskosim. Unters. **R. 133,** 150
Kolthoff, I. M. und J. J. Lingane, Polarographie. **B. 132,** 175
Kondo, T. s. M. Horio
Konen, J C. u. a. s. R. P. Cox
Koroly, J. E. und E. M. Reavers, Weichmacher, kurzkettigen Polyestern. **R. 133,** 148
Kortsch, W., Polyäthylen-Isolationshüllen. **O. 133,** 91
Kramer, M. G. u. a. s. T. H. Vaughn
Krämer, H. u. a. s. J. Stawitz
Kranz, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik, 1953. **T. 133,** 133, 134
Krässig, H., Zellwolle u. Zellulose, Hexamethylendiisocyanat. **R. 133,** 144
Kratohvil, J. s. B. Tezak
van Krevelen, D. W., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellsch. 1953. **T. 132,** 162
Kröger, C., Glasschmelzprozeß, Wärmebedarf. **T. 132,** 45
Kruse, J., Aktivruß-Vulkanisate, Verteilungsstrukturen. **T. 132,** 165
— Kautschuk, mikroskop. Unters. d. Zerreißvorg. **T. 132,** 167
Kuhn, W., Aufteilung v. Flüssigkeitszylindern in kl. Kugeln. **O. 132,** 84
Kulshrestha, N. K., A. K. Dey und S. Gosh, Zinnoxyd, hydratis. Fällg. lösl. Hydroxyde. **O. 132,** 143
Kunin, R. und F. X. McGarvey, Ionenaustausch. **R. 132,** 46
Landolt, H. R. s. P. Johnson
Lange, F., Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik, 1953. **T. 133,** 135
Lange, H., Mizellenbildung in Mischlösungen homologer Parafinkettensalze. **O. 131,** 96; Berichtigung: **132,** 45
Larner, J., Glykogen, u. Verzweigungsenzyme. **R. 133,** 61
— B. Illingworth, G. T. Cori und C. F. Cori, Glykogene u. Amylopektine, Struktur. **R. 132,** 53
— u. a. s. B. Illingworth
Lasater, J. A., E. L. Nimer und H. Eyring, Baumwollfasern, mechan. Eigensch. **R. 132,** 179
Laundrie, R. W. u. a. s. W. K. Taft
Lautsch, W., G. Manecke, W. Broser, Ionenaustauscher-Papier, Herstellg. u. Anwendg. **R. 132,** 60
— R. Schütze und W. Broser, Copolymere aus N-Carbonsäureanhydriden v. Aminosäuregemischen. **O. 133,** 1
Lazarow, A., S. J. Cooperstein und J. W. Patterson, Mitochondrien, Janusgrün-B-Färbung. **R. 133,** 151
Lee, J. K. s. W. J. Moore
Lee, A. R. s. P. J. Ridgen
Lehmann, F. E. s. A. Bairati
Lewarne, R. F. u. a. s. E. Crowman
Lewis, E. E. und C. M. Winchester, Fließverhalten v. Polytetrafluoräthylen-Öl-Mischungen. **R. 133,** 148
Lewis, G. L. s. A. de Waele
Leyon, H., Virus, physik. Eigensch. (Mäuse-Encephalomyelitis). **R. 133,** 152
Lietz, G. s. A. von Antropoff
Lindlaw, W. s. T. C. Patton
Lingane, J. J. s. I. M. Kolthoff
Liponski, M. s. P. Compagnon
Loeb, L. und L. A. Welo, Zellulose, magnet. Anisotropie. **R. 133,** 59
Löffler H., Schlieren i. Glas. **T. 132,** 44
Long, F. A. u. a. s. S. Prager
Loshaek, S. und T. G. Fox, Vernetzung bei Mischpolymerisaten. R. 133, 149
Lötterle, R. u. a. s. E. G. Hoffmann
Lüers, H., Hefe, Bruchbildung. **R. 133,** 63
Luszczak, A. s. F. X. Mayer
Luther, H., Erdölprodukte, spektroskop. Analyse. **R. 132,** 58
Lutton, E S. u. a. s. O. T. Quimby
Lynch, V. u. a. s. E. Havinga
Lynn, L., Allylharze. **R. 133,** 147

MacGregor, D. W. s. T. R. Griffith
Machu, W., Rostschutz. **R. 132,** 58
Manecke, G. u. a. s. W. Lautsch
Manecke und E. Otto-Laupenmühlen, Membranpotential v. Bindegewebsmembranen. **R. 133,** 61
Mark, H. F., Kopolymere, „Block" u. „Graft". **R. 132,** 178
Markham, R., Virus, physiko-chem. Unters. a. Mohrrübenmosaik-. **R. 133,** 152
Marvin, H. H. s. R. A. Alberty
Matz, W., Wärme- u. Stoffaustausch i. Verfahrenstechnik, Aufgabensammlg. **B. 132,** 174

Mauger, F. A. u. a. s. L. H. Howland
Mayer, F. X. und A. Luszczak, Absorptions-Spektralanalyse. **B. 133,** 52
McGarvey, F. X. s. R. Kunin
McKinstry, H. A. u. a. s. P. L. Walker, jr.
McLaren, S. M. s. J. J. Millane
Meeks, J. W. u. a. s. F. E. Clark
Mellor, B. B. u. a. s. J. M. Geist
Melsheimer, L. A. und W. H. Hoback, Latexfarben, Pigmentierung. **R. 133,** 56
Melville, H. W. u. a. s. E. P. Bonsall
Mercer, E. H., Keratinfasern, Heterogenität. **R. 133,** 58
Merk, H. s. H. Rath
Merz, A., Sinterhartmetalle, Aufbau, Eigensch. u. Anwendg. **R. 132,** 58
Messer, L. H. s. R. W. Brown
Meyer, A., Kautschuk-Füllstoffe, natürl. kieselsäurehalt. Kaoline u. Kreiden. **T. 132,** 164
Meyer, H., Kautschuk, der Reifen auf dem Acker. **T. 132,** 165
Meyer, K. H., A. J. A. van der Wyk, W. Gonon u. a., Haarkeratin, Elastizität. **R. 133,** 59
Meyer, R., Kautschuk-Füllstoffe, titr. Unters. **T. 132,** 165
Mialki, W., Lebensmittelverarbeitg., Zerkleinerg. v. Weichstoffen. **R. 132,** 55
Mikawa, H. s. T. Katsurai
Millane, J. J. und S. M. McLaren, Polystyrol, Volumen u. Temperatur. **R. 133,** 57
Miller, R. G. J. und H. A. Willis, Terylenfilme, Bestimmung d. Struktur polaris. Ultrarotstrahlg. **R. 132,** 51
Mirimanoff, A., Pflanzenzellen u. oberflächenakt. Subst. **R. 132,** 52
Misra, J. s. A. N. Bose
Moberly, C. u. a. s. R. V. Jones
Molé-Bajer, J.-Krakow, Mitose, Einfl. v. Hydratation u. Dehydr. **R. 132,** 52
Moll, H., Hochmolek. Lösungen, Viskosität, Teilchengröße u. -Form. **W. T. S. 132,** 35
Montermoso, J. C. u. a. s. W. B. Spencer
Montu, M., Plastizierungsbeschleuniger v. Kautschuk. **R. 132,** 47
Moore, K H. s. G. R. Holzman
Moore, W. J. und J. K. Lee, Nickelfolien, Kinet. d. Bildg. v. Oxydschichten. **R. 133,** 53
Moos, J. A. s. J. H. Bowes
Morard, J. C. u. a. s. C. A. Baud
Morel, P. H., Silikonkautschuk. **R. 133,** 146
Müller, E., Organische Chemie, Methoden d. Sauerstoff-Verbdg. **B. 132,** 175
— O. Bayer, S. Petersen u. a., „Vulcollan", Mitt. über Polyurethane. **R. 132,** 51
Münder, H., Bier, Einfl. d. Malzanteile. **R. 133,** 63

Narziss, L., Bier, Schaumhaltigkeit. **R. 133,** 63
Neklutin, V. C. u. a. s. L. H. Howland
Nellen, A H. s. A. D. Kirshenbaum
Nellensteyn, F. J., Benetzungsgesetze, theor. Grundlage. **O. 132,** 12
— Flüssigkeiten, Aufsteig. in feinzerteilt. Materialien. **O. 132,** 145
Nelson, M. L. u. a. s. L. Segal
Netter, K., Grenzflächenspannungserhöhung durch Oberflächenreaktion. **R. 133,** 141
Neurath, H. und K. Bailey, Proteine. **B. 133,** 136
Newman, S. u. a. s. M. L. Karon
Niemöller, H. K., Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik, 1953. **T. 133,** 135
Nimer, E. L. u. a. s. J. A. Lasater
Nitsche, R., Kunststoffe, Prüfmethodik für Kriecherscheinungen. **R. 133,** 57
Nonnenmacher, H., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellsch. 1953. **T. 132,** 162
Norris, L. u. a. s. E. Havinga
Nuessle, A. C. und B. B. Kine, Acrylharze, in Ausrüstg. v. Textilien. **R. 133,** 59

Oberhausen, E. s. G. Hermann
Oliver, C. W. u. a. s. E. W. Taylor
Onsager, L. s. L. J. Gosting
Orsini, L. s. R. Allirot
Orth, H., Dioxolane, Polymerisation angesättigter. **R. 132,** 51
Orthmann, H. J. s. K. Ueberreiter
Oster, G., Proteine u. Farbstoffe, Wechselwirkg. **R. 133,** 60
Othmer, D. F. und M. S. Thakar, Diffusionskoeffizienten in Flüssigk., Bestimmg. **R. 133,** 138
Otto-Laupenmühlen, E. s. G. Manecke
— s. K. Ueberreiter

Palme, R., Sinterung v. Silber-Verbundkörpern. **R. 132,** 58
Partington, J. R., Feste Stoffe, Eigenschaften (Lehrbuch). **B. 132,** 176
Patat, F., Polymerisationsreaktionen, Formales u. Reales. **R. 132,** 50
— Biolog. Wachstum, makromolek. Voraussetzg. **R. 132,** 54
Patterson, D., Oberflächendiffusion u. aktive Bereiche. **R. 133,** 55
Patterson, J. W. u. a. s. A. Lazarow
Patton, T. C. und W. Lindlaw, Rizinusoleate, Löslichkt. u. Quellfgkt. v. Metall. **R. 133,** 139
Pepperhoff, W., Strömungsdoppelbeugung in leuchtenden Kohlenwasserstoff-Flammen. **O. 133,** 123
Peter, J., 13. Hauptverslg. d. Deutsch. Kautschukgesellsch. in Goslar Mai 1953. **T. 132,** 163
Pernoux, E. u. a. s. C. A. Baud
Peters, D., Schäume, vergleichende Bestimmg. **R. 133,** 63
Petersen, S. u. a. s. E. Müller
Pezold, F. A. und G. Hinz, Eiweißkörper im Gewebssaft, elektrophor. Unters. **R. 133,** 62
Pezold s. Ch. Wunderly
Pfaff, W., Periplaneta amer., Feinbau d. Fibrillen. **R. 133,** 59
Pfefferkorn, G., Topo-chem. Reakt. an Einkristalloberflächen. **R. 132,** 57
Philipps, T. E. s. L. P. Biefeld
Pieper, E., Zellulose-Reyon für Gummiindustrie. **T. 132,** 166
Plesch, P. H., Styrol, Polymerisation mit Titanchlorid. **R. 133,** 148

Polley, M. H. u. a. s. W. D. Schaeffer
Porod, G., Berichtigung: **133,** 51
— u. a. s. L. Kahovec
— u. a. s. E. Treiber
Pouradier, J., J. Roman, A. M. Venet u. a., Gelatine, Einfl. d. Chromalauns auf physik. u. mech. Eigensch. **R. 132,** 56
Prager, S. E. Bagley und F. A. Long, Sorptionsgleichgewicht bei Polyisobutylen-Kohlenwasserstoff-Systemen. **R. 133,** 140
Prakash, S. s. S. Singh
Prandtl, W., Chemischen Laboratorium, München, Geschichte. **B. 133,** 136
Prigge, R., Paul-Ehrlich-Institut, zum 50jähr. Bestehen. **B. 132,** 174
Prigogine, I. s. R. Defay
— und L. Sarolea, Oberflächenspannung v. Lösungen v. Molek. verschied. Dimens. **R. 132,** 178
Provost, R. L. u. a. s. L. H. Howland
Putnam, F. W. und B. Udin, Proteine bei multiplem Myelom, Bence-Iones-Proteine. **R. 133,** 153
De Puy, R. E., Neoprene-Verarbeitung. **T. 132,** 163

Quadbeck, G. und K. Randerath, Rutin, Wirkung auf Blut-Hirnschranke. **R. 133,** 152
Quig, J. B., Kunstfasern, techn. Entwicklg. **R. 133,** 58
Quimby, O. T., R. L. Wille und E. S. Lutton, Fette, Glyceridzusammensetzg. tierischer —. **R. 132,** 55
Quincke, J., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellschaft 1953. **T. 132,** 163

Ramakrishna, V., Glucose, Galakt. u. Lactose, Dipolmomente v. Derivaten. **O. 132,** 30, **133,** 4
Ramskill, E. A. und W. L. Anderson, Aerosole, mechan. Filtration. **R. 133,** 55
Ramsauer, Grenzflächenenergie an spröd. Körpern. **R. 132,** 180
Randerath, K. s. G. Quadbeck
Rast, N. u. a. s. J. C. White
Rath, H. und H. Merk, Schallwellen u. Faserstoffe. **R. 133,** 58
Rathgeber, P. s. H. Zahn
Rehm, K., Glastechnische Tagung 1953 in Freiburg. **T. 132,** 44
Reich, M. H. und W. K. Taft, Banbury-Mischer für synthet. Elastomere. **R. 132,** 48
Reindel, F. und W. Hoppe, Papierchromatographie, Trennungseffekt. **R. 132,** 46
Reininger, H., Metallspritzverfahren in Gießereien. **R. 132,** 57
Reuter, L., Wachstum in Farn-Prothallien. **R. 132,** 53
Reynolds, W. B. u. a. s. R. V. Jones
Ridgen, P. J. und A. R. Lee, Teere u. Bitumina, Brechpunkt. **R. 132,** 59
Riley, D. P. und U. W. Arndt, Proteine, Röntgenunters. d. Strukt. v. globären —. **R. 133,** 153
Rist, C. E. u. a. s. I. A. Wolff
Rodewald, H. J., Flüssigkeitslamellen, Physik. **O. 132,** 100
Robins, A. B. s. R. M. Barrer
Roll, F. und A. Brust, Gießerei-Kerne, Trocknung. **R. 132,** 57
Roman, J. u. a. s. J. Pouradier
Ronge, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik, 1953. **T. 133,** 133
Ruck, H. u. a. s. L. Kahovec
Rudenberg, F. H. N., Gelmantel u. Befruchtung. **R. 132,** 53
Rummel, W., Permeation, selektiv. **R. 132,** 54
Ryan, J. W., Polytetrafluoräthylen, Bestrahlg. v. **R. 133,** 148

Sachsse, H., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellsch. 1953. **T. 132,** 162
Sadron, Ch. s. R. Kocher
Saito, S., Polymere u. Detergentien, Wechselwirkg. **O. 133,** 12
Sarkar, A. K., Kohleteere, Wirkung v. Leim. **O. 132,** 24
Sarolea, L. s. I. Prigogine
Schaaffs, W., Rhythmische Kristallisation des Kaliumbichromats. **O. 133,** 65
Schaeffer, W. D., W. R. Smith u. M. H. Polley, Gasruß, Strukt. u. Eigenschaften. **R. 133,** 138
Schäfer, K., Energieübertraggsmech. u. Reaktionsgeschw. a. metall. Oberfl. **R. 133,** 142
— Tagungsber. Deutsche Bunsengesellsch. 1953. **R. 132,** 163
Schardin, H., Glastechn. Interferenz- u. Schlierenaufnahmen. **T. 132,** 44
Scheefer, F. E. C. s. M. van der Waarden
Scheele, W. und Ch. Gensch, Kautschuk-Hilfsstoffe, quantit. Bestimmg. **T. 132,** 167
Schikorr, G., Korrosion der Metalle. **R. 132,** 58
Schindler, H. s. K. Höfler
Schmengler, F. E. und W. Scholtan, Untersuchungen, makro-, mikroelektrophoret. **R. 132,** 59
— u. a. s. W. Scholtan
Schneider, P., Kautschuk, Alterung. **T. 132,** 164
Scholtan, W., Elektrophoret. Fehlermöglichkeit. **R. 132,** 59
— Serumeiweißkörper, Fraktionierung. **R. 132,** 60
— u. a. s. H. Esser
— , F. Schmengler, H. Esser, Fr. Heinzler, F. Kazmeier, K. Hinsberg und K. Jahnke, Eiweißbestg. in Serum u. Plasma, neuere Meth. **R. 132,** 59
— s. F. E. Schmengler
Schrade, J., Kunstharze mit Epichlorhydrin. **R. 133,** 149
Schreiner, G. D. L. und C. Kemball, Adsorption v. Dämpf. an Metalloxyden. **R. 133,** 54
Schreuer, E., Rückprallversuch, Stoffbeansprg. inn. Dämpfg. **O. 132,** 75
Schröder, B. s. E. M. Kärrholm
Schröder, H., Glas, Angreifbark. bei pH. **R. 132,** 180
Schulman, J. H. s. G. A. Wolstenholme
Schulz, E. F., Rückprallelastizität elast. Hochpolymeren. **R. 133,** 57
Schurz, J. u. a. s. E. Treiber
Schütze, R. u. a. s. W. Lautsch

Schwab, G.-M., Oberflächen, Störzentren. **R. 133,** 54
Scipioni, A., Lignin, Verwendg. zur Herstellg. v. Plasten. **R. 133,** 143
Scriban, R., Bier, Zucker- u. Stickstoffsubstanzen des. **R. 133,** 62
Scullin, J. P. s. G. L. Brown
Seemann, Fr., Protoplasma, Wasserpermeabilität. **R. 132,** 52
Segal, L., M. L. Nelson und C. M. Conrad, Baumwollzellulose mit vermind. krist. Anteil. **R. 133,** 59
Seifert, H., Kristalltrachtbeeinflussung als Adsorptionsproblem. **R. 133,** 141
Shelton, J. R. und W. L. Cox, Kautschukvulkanisat., Sauerstoffkonz. u. Alterung. **R. 132,** 48
— — Adsorption v. O_2, Einfl. d. Partialdr. auf Geschwindigkt. **R. 132,** 48
Sherman, M. A. u. a. s. I. Wolock
Siebeneck, H., Viskosimetrische Tabellen u. Tafeln. **B. 132,** 45
Singh, S. und S. Prakash, Quecksilbersulfosalizylsäuresol, Neutralsalze u. Leitfhgkt. **O. 133,** 38
Skarica, N., Serum-Eiweißstoffe. Papierelektrophorese. **R. 133,** 154
Sloan, J. W. u. a. s. I. A. Wolff
Smart, Ch. L. s. R. L. Whistler
Smith, R. N., Phasenumwandlungen in Oberflächenfilmen auf Festkörpern. **R. 133,** 141
Smith, W. R. u. a. s. W. D. Schaeffer
Snyder, A. D. u. a. s. W. K. Taft
Somers, G. F. s. J. B. Sumer
Souza Santos, H. L. s. P. Souza Santos
Souza Santos, P., A. Vallejo-Freire und H. L. Souza Santos, Aluminiumhydroxyde, elektronenmikroskop. Studien über Alterung. **O. 133,** 101
Späth, W., Gummimischungen, Reibungskoeffizient. **R. 132,** 49
Specker, H. und H. Hartkamp, Chromatogr. anorg. Analyse auf Al_2O_3. **R. 132,** 46
Spencer, W. B., W. B. Davis, F. L. Kilbourne und J. C. Montermoso, Silikon-Kautschuk, Füllstoffe. **R. 133,** 146
Stackelberg, M. v., Rechenaufgaben, Kalorisch-Chemische. **B. 133,** 51
Stahmann, M. A. s. R. R. Becker
Staude, H. s. H. Junghanss
Staudinger, H., Makromoleküle, Nomenklatur. **R. 133,** 64
Stawitz, J., H. Krämer und W. Klaus, Celluloseäther in Lösg., Oberflspg. u. Membranbildg. **O. 133,** 69
Steiger, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik, 1953. **T. 133,** 134
Stein, H., Kraftfahrzeugbereifungen, Ladung. **T. 132,** 166
Stelos, P. s. F. W. Putnam
Stetter, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik, 1953. **T. 133,** 134
Stevels, J., Glas, dielekt. Verluste. **T. 132,** 45
Stoeckhert, K., Hochpolymere, Molgewbestimmg. **R. 133,** 150
Stoltzenberg, H., Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik, 1953. **T. 133,** 133
Stone, F. S. u. a. s. R. M. Dell
Storey, E. B. u. a. s. K. V. Weinstock
Strehlow, H., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellschaft 1953. **T. 132,** 163
Streng, A. G. s. A. D. Kirshenbaum
Stuart, H. A., Hochpolymere Körper, molek. Ordnungszustände. **R. 133,** 53
— Morphol. Struktur b. festen Körp. mit Fadenmolek. **R. 133,** 59
Studebaker, M., Gasruß, Verstärkerwirkg. im Kautschuk. **T. 132,** 166
Stueber, C. C. u. a. s. R. F. Wolf
Sumer, J. B. und G. F. Somers, Enzyme, Chemie u. Methoden. **B. 132,** 174
Sumner, H. H., T. Vickerstaff und E. Waters, Küpenfärbungen, Seifen-Nachbehdlg. **R. 133,** 60
Sundheim, B. R. u. a. s. H. P. Gregor
Sturmann, R., Adsorptionszustand von Fremdmolekeln. **R. 133,** 142
Susich, G. und W. Zagieboylo, Proteinfasern. Beanspr. auf Zug. **R. 133,** 59
Suter, H. R. u. a. s. T. H. Vaughn
Suzuki, S., Hydrargillitkrist., Elektronenbestrahlung u. Oberflzustand. **W. K. 133,** 50
Sweeley, J. S. u. a. s. K. V. Weinstock
Szent-Györgyi, A., Muskelproteine. kontraktile. **R. 133,** 152

Taber, D. A. u. a. s. W. A. Henson
Taft, W. K., J. Duke, A. D. Snyder, M. Feldon und R. W. Laundrie, Kautschuk, Depolymeris. in GR-S-Mischungen. **R. 133,** 144
Taft, W. K. s. M. H. Reich
Tamaru, K., Kohlenstoff, Nassoxydation. **O. 133,** 97
Taylor, E. W., N. P. Burman und C. W. Oliver, Bakteriolog. Wasserprüfg. u. Membranfilter. **R. 132,** 55
Taylor, H. A. s. N. Thon
Tegethoff, Vitamin C, papierchromatogr. Identif. **R. 133,** 140
van den Tempel, M., Latex-Prüfverfahren. **T. 132,** 167
Tewari, S., Papierchromatographisches Verfahren f. Auffindung u. Identifizierung organ. Ionen. **W. K. 133,** 132
Tezak, B. s. J. Herak
Tezak, B., Koagulations- u. Peptisations-Mechanismus. **R. 133,** 143
Tezak, und S. Kratohvil, Fällung. Einfluß der Gelatine. **R. 133,** 143
— und J. Kratohvil, Silberchlorid-Sole. Koagulation. **R. 133,** 143
— und R. Wolf, Eisen(III)hydroxyd-Sol in statu nasc. **R. 133,** 143
Thakar, M. S. s. D. F. Othmer
Theimer, O. Zermahlungsvorgänge, Kinetik. **O. 132,** 134; **133,** 44
Thiele, H. und G. Andersen, Knochensubstanz, Modellversuch zum Wachstum. **R. 133,** 61
Thilo, E., Physikalische Chemie, aktuelle Probleme. **B. 133,** 137

Thomas, M., Glas, dünnwand. **T. 132,** 44
Thomson, R., Polydimethylsiloxane, Verbrennungs- u. Bildungswärmen. **R. 133,** 139
Thon, N. und H. A. Taylor, Aktive Zentren bei an Oberfl. katal. Reakt. **R. 133,** 143
Tiley, P. F. u. a. s. R. M. Dell
Tödt, F., Eisenkorrosion u. Lokalelementtätigkeit. **R. 132,** 58
Tompkins, F. C., Sorption v. Gasen a. Metallfilme. **R. 133,** 140
— s. A. E. J. Eggleton
Toor, H. L. und S. D. Eagleton, Polystyrol, adiabat. Kompr. u. Expans. **R. 133,** 53
Toor, H. L. und S. D. Eagleton Hochpolymere, Fließen u. Spritzgießen. **R. 133,** 57
Tordella, J. P. und R. E. Jolly, Polyäthylen, Fließen v. geschmolz. **R. 133,** 154
Treiber, E., G. Porod, W. Gierlinger und J. Schurz, Adsorption v. Makromolek. an aktiv. Oberfl. **R. 133,** 54
Tryon, Ph. F. s. A. W. Campbell
Tullis, J. L., Blutzellen u. Plasmaproteine. **B. 132,** 174
Turk, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik, 1953. **T. 133,** 133
Tyson, J. K. s. S. P. Jones

Ude, H. Tagungsber. Deutsche Bunsengesellsch. 1953. **T. 132,** 162
Ueberreiter, K. und H. J. Orthmann, Schmelzen v. Polyäthylen u. and. Hochpolym. **O. 132,** 1
— und E. Otto-Laupenmühlen, Hochpolymere, Thermische Daten v. vernetzt. Polystyrolen. **O. 133,** 26
Ulmann, M., Kartoffelstärke, chromatogr. Unters. zur Säurehydrolyse. **R. 133,** 55
Umrath, K. s. Th. Diannelidis

Valentine, L. u. a. s. E. P. Bonsall
Vallejo-Freire, A. s. P. Souza Santo
Vance, E. s. N. Grassie
Varma, K. K. und S. Gosh, Liesegang-Ringe v. Silberchromat. **O. 133,** 32, 34
Vaughn, T. H., H. R. Suter und M. G. Kramer, Wasch- u. Schaumbildgsvermög. des Syst.: Alkyl-Arybsulfonat-Seife-Natrium-Carboxymethylzellul., **R. 132,** 51
Veldstra, H., P. W. Wiardi und G. Alberda, Antikoagulation, synthet. **R. 132,** 55
Venet, A. M. u. a. s. J. Pouradier
Vickerstaff, T. u. a. s. H. H. Sumner
Voigt, G. E. Ascorbinsäurenachw. **R. 132,** 52
Volz, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik, 1953. **T. 133,** 133
de Vries, A. J. u. a. s. R. Houwink
Vukovits, G. s. O. Härtel

Van der Waarden, M., Adsorption aromat. Kohlenwst. an Ruß in nichtarom. Med. **R. 133,** 54
— und F. E. C. Scheefer, Adsorption von Stickstoff u. a. an Silikagel. **R. 133,** 54
de Waele, A. und G. L. Lewis, Rheologisches Diagramm. **O. 133,** 86
Waeser, B. Adsorption. **P. B. 132,** 168
Wahl, A. C. und N. A. Bonner, Radioaktivität, Anwendg. in d. Chemie. **B. 133,** 52
Walden, P., Geschichte der Chemie, Übersichtstabellen. **B. 133,** 137
Walker, P. L., jr., H. A. McKinstry und C. C. Wright, Graphitiert. Kohlenstoff, Röntgenstrahl-Beugungsstudie. **R. 133,** 53
Wallman, Tagg. d. Arbeitsgemeinsch. f. Schwebstofftechnik, 1953. **T. 133,** 134
Walsh, A. u. a. s. J. C. White
Wannow, R., Pneumatische Meß- u. Steuergeräte. **T. 132,** 167
Waters, E. u. a. s. H. H. Sumner
Watson, P. R. u. a. s. I. A. Wolff
Webb, M., Deoxypentosenucleasen. **R. 133,** 151
Weber, K. s. I. Broz
Weblus, B., Tone, koll. Dispersion. **O. 132,** 16
Weibull, C., Bakteriengeißeln als faserart. Makromolek. **R. 133,** 151
Weichan, C., Ruße u. helle Verstärkerfüllstoffe, elektronenmikr. Unters. **T. 132,** 165
Weil, H., Papierchromatographie, radiale **W. T. S. 132,** 149
Weinstock, K. V., E. B. Storey und J. S. Sweeley, Kautschuke mit Öl angereichert. **R. 133,** 145
Welo, L. A. s. L. Loeb
Werner, M., Korrosion in chem. Betrieben. **R. 132,** 57
Westphal, U., Serum, Azorubinbindefähigkeit. **R. 133,** 60
Whinfield, J. R., Terylen, Entwicklung. **R. 132,** 179
Whistler, R. L. und Ch. L. Smart, Zellulosehydrolysat, krist. d-Glukose u. Zellobiose. **R. 132,** 178
White, J. C., P. C. Elmes, A. Walsh und N. Rast, Ionenkrist. **W. K. 132,** 147
Wiardi, P. W. u. a. s. H. Veldstra
Wickbold, R., Trübungstitration kleinster Sulfatmengen. **R. 132,** 59
Wicke, E., Tagungsber. Deutsche Bunsengesellsch. 1953. **T. 132,** 162
Wieden, P. s. H. Balduin
Wiedersheim, M. u. a. s. E. G. Hoffmann
Wilhelm, H. s. H. Zahn
Wille, R. L. u. a. s. O. T. Quimby
Willems, J., Orientierte Verwachsg. v. Kristallen organ. Verb. **R. 133,** 138
Williams, J. L. u. a. s. K. J. Cleerman
Williams, P. S., Fließverhalten konz. Suspensionen. **R. 132,** 178
Willis, H. A. s. R. G. J. Miller
Winchester, C. M. s. E. E. Lewis
Wolf, R. s. B. Tezak
Wolf, R. F., F. W. Gage und C. C. Stueber, HISIL in weißen Naturkautschuken, **R. 132,** 49
Wolff, I. A., P. R. Watson, J. W. Sloan und C. E. Rist, Dextrin, therm. Polymerisation. **R. 132,** 47
Wollemann, B. s. H. Zahn
Wolock, I. u. a. s. S. Eckhaus
Wolock, I., B. M. Axilrod und M. A. Sherman, Acrylesterkunststoffe, biaxiale Reckung. **R. 133,** 147

Wolstenholme, G. A. und J. H. Schulman, Monomolekulare Schichten auf Metall, Wechselwirkg. **R. 133,** 142
van't Wout, J. W. F. u. a. s. R. Houwink
Wright, C. C. u. a. s. P. L. Walker, jr.
Wunderly, Ch. und F. A. Pezold, Serumproteinfraktionen, Bindg. v. Fettfarbst.. **R. 133,** 61
Wyckoff, R. W. G., Protoplasma, Feinstruktur gesund. u. viruskranken Zellen. **R. 133,** 152
Van der Wyk, A. J. A. u. a. s. K. H. Meyer
Zagieboylo, W. s. G. Susich
Zahn, H. und H. Wilhelm, Mikrobiolog. resistent. Wolle. **R. 133,** 58
— und P. Rathgeber, Aminogruppen in Polyamiden. **R. 133,** 59
— und B. Wollemann, Wolle, Alkylenbiscysteine. **R. 133,** 58
Ziegler, K., Organische Chemie, präparative. **R. 133,** 137

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 132 und 133 (1953)

O. = Originalarbeit, **W. K.** = Wissenschaftl. Kurzberichte, **W. T. S.** = Wissenschaftl.-techn. Sammelbericht, **P. B.** = Patentberichte, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**132** oder **133**) an, die zweite die Seitenzahl

Absorptions-Spektralanalyse, Mayer u. Luszczak. **B. 133,** 52
Acrylesterkunststoffe, baxiale Reckung, Wolock, Axilrod u. a. **R. 133,** 147
Acrylharze in Ausrüstung v. Textilien, Nuessle u. Kine. **R. 133,** 59
Adiabat. Kompr. u. Expans. v. Polystyrol, Toor u. Eagleton. **R. 133,** 53
Adsorbate, Behandlung mehrschicht. — als einzige Phase, Innes. **R. 133,** 140
Adsorption, Waeser. **P. B. 132,** 168
— aromatischer Kohlenwasserstoffe an Ruß in nichtaromat. Medien, van der Waarden. **R. 133,** 54
— arsenig. Säure an Eisenoxyde, Gupta u. Gosh. **O. 132,** 141
— von Dämpfen an Metalloxyden I. u. II., Schreiner u. Kemball. **R. 133,** 54
— v. Gasen an Eisen u. therm. Akkomodations-Koeffizient., Eggleton u. Tompkins. **R. 133,** 54
— v. Gasen v. kleinst. bis höchst. Drucken, von Antropoff und Lietz. **O. 133,** 76
— v. Makromolek. an akt. Oberflächen, Treiber, Porod u. a. **R. 133,** 54
— v. O_2, Einfluß d. Partialdrucks auf Geschwindigkeit, Shelton u. Cox. **R. 132,** 48
— von Sauerstoff u. a. Gasen an Kupfer, Dell, Stone u. a. **R. 133,** 54
— von Stickstoff u. a. an Silikagel, van der Waarden u. Scheefer. **R. 133,** 54
Adsorptionszustand v. Fremdmolekeln, Surmann. **R. 133,** 142
Aerolose, mech. Filtration, Ramskill u. Anderson. **R. 133,** 55
Aktionsströme in Utricularia vulg., Diannelides u. Umrath. **R. 132,** 53
Aktive Zentren bei an Oberflächen katalysiert. Reakt., Thon und Taylor. **R. 133,** 143
Aktivruß-Vulkanisate, Verteilungsstrukturen, Kruse. **T. 132,** 165
Aktomyosin, Sol-Gel-Umwandlung, Hasselbach, Hofschneider u. a. **R. 132,** 54
Alkalihalogenide, Reorientierung auf Glimmer, Holzman u. Moore. **R. 133,** 141
Alkylhalogensilane, Etienne. **R. 133,** 139
Allylharze, Lynn. **R. 133,** 147
Aluminiumhydroxyde, elektronenmikroskop. Studien über Alterung, Souza Santos, Vallejo-Freire und H. L. Souza Santos. **O. 133,** 101
Aluminiumsilikatkatalysatoren, physikal. Strukt., Ashley u. Innes. **R. 132,** 47
Amylosemoleküle, Größe u. Gestalt, Husemann u. Bartl. **R. 133,** 55
Aminogruppen i. Polyamiden, Zahn u. Rathgeber. **R. 133,** 59
Antikoagulation, synthet., Veldstra, Wiardi u. Alberda. **R. 132,** 55
Argon, Adsorptions-Wärme an Kohle, von Antropoff und Lietz. **O. 133,** 76
Arsenige Säure, Adsorption an Eisenoxyde, Gupta u. Gosh. **O. 132,** 141
Ascorbinsäurenachweis, Voigt. **R. 132,** 52
Aufteilung v. Flüssigkeitszylindern in kl. Kugeln, Kuhn. **O. 132,** 84

Bakteriengeißeln als faserartg. Makromoleküle, Weibull. **R. 133,** 151
Bakteriolog. Wasserprüfung und Membranfilter, Taylor, Burman u. a. **R. 132,** 55
Banbury-Mischer für synthetische Elastomere, Reich u. Taft. **R. 132,** 48
Baumwollfasern, mechan. Eigenschaften, Lasater, Nimer u. a. **R. 132,** 179
Baumwollsamenmehl-Extrakte, elektrophoret. Analyse, Karon, Adams u. a. **R. 133,** 139
Baumwollzellulose mit vermind. krist. Anteil, Segal, Nelson u. a. **R. 133,** 59
Benetzungsgesetze, theor. Grundlage, Nellensteyn. **O. 132,** 12
Biegemodul v. Fasern, Kärrholm u. Schröder. **R. 132,** 179
Bier, Einfluß der Malzanteile, Münder. **R. 133,** 63
— Schaumhaltigkt., Narziss. **R. 133,** 63
— Zucker- und Stickstoffsubstanzen des —, Scriban. **R. 133,** 62

Bierwürze, Klärung, Cowman, Cronyn u. a. **R. 133,** 62
— Kühlen u. Klären, Fink u. Heilmeyer. **R. 133,** 63
Biolog. Wachstum, makromolek. Voraussetzg., Patat. **R. 132,** 54
Blasensteine, Hauser E. A. u. Le Beau. **O. 132,** 78
Bluteiweißreaktionen, unspezifische, Heepe. **B. 133,** 136
Blutzellen u. Plasmaproteine, Tullis. **B. 132,** 174
Brauerei, Ultraschallanwendg., Gaeng. **R. 133,** 62
Bromsilbereinkristalle, Dichten u. Fehlordnung, Junghanss u. Staude. **R. 133,** 53
Buna S-3, ölplastiziert., Enslin. **T. 132,** 163
Butadien-Acrylnitril-Kautschuk, Plastizität beim Pressen, Campbell u. Tryon. **R. 132,** 48

Cs. auch Z
Caprylat (Na-)/Wasser, Viskositätsmessungen, Bose und Misra. **O. 133,** 108
Chemiesorption u. Fehlordnungstheorie, Hauffe u. Engell. **R. 133,** 140
Chemisch. Laboratorium, München, Geschichte, Prandtl. **B. 133,** 136
Chem. Thermodynamik, Prigogine u. Defay. **B. 132,** 176
Chlorkautschuke, Struktur, Allirot u. Orsini. **R. 132,** 50
Chromatogr. anorg. Analyse auf Al_2O_3, Specker u. Hartkamp. **R. 132,** 46
Copolymere aus Carbonsäureanhydriden v. Aminosäuregemischen, Lautsch, Schütze u. a. **O. 133,** 1

Dauermagnete, Pulvermetallurg. Erzeugung. Hotop. **R. 132,** 57
Deoxypentosenucleasen, Webb. **R. 133,** 151
Detergentien, und Polymere, Wechselwirkung, Saito. **R. 133,** 12
Dextrin, therm. Polymerisation, Wolf, Watson u. a. **R. 132,** 47
Dextrose, Einfluß von Säure u. Wärme, Fetzer, Crosby u. a. **R. 132,** 178
Diatomeenerde, Hull, Keel u. a. **R. 132,** 60
Diffusion, exakt. Verlauf im unendlich. Halbraum, Fujita. **R. 133,** 138
Diffusionskoeffizienten in Flüssigkt., Bestimmg., Othmer u. Thakar. **R. 133,** 138
Diffusionsmethode, Theorie der Gouyschen —, Gosting u. Onsager. **R. 133,** 52
Diffusionsmessungen, Abschätzg. v. Heterogenitäten aus —, Herdan. **W. K. 133,** 131
Dioxolane, Polymerisation gesättigter —, Orth. **R. 132,** 51

Ebonit aus Hevea-Latex, Houwink, de Vries u. a. **R. 132,** 50
Eisen (III) hydroxyd-Sol in statu nasc., Tezak u. Wolf. **R. 133,** 143
Eisenkorrosion u. Lokalelementtätigkeit, Tödt. **R. 132,** 58
Eiweiß im Gewebssaft, elektrophoret. Untersuchg., Pezold u. Hinz. **R. 133,** 62
— u. Ionen, Wechselwirkung, Alberty u. Marvin. **R. 133,** 60
Eiweißbestimmung in Serum u. Plasma, neuere Methoden, Scholtan, Schmengler, Esser u. a. **R. 132,** 59
Eiweißstoff-Gemische, Papierelektrophorese u. Einfluß d. Leitfähigkeit v. Pufferlösg., Berkes u. Karas. **R. 133,** 153
Elastomere, hydrierte synth., Jones, Moberly u. a. **R. 133,** 148
Elastomere, Oxydation, Gillman und Haines jr. **R. 132,** 59
Elektr. Feld zur Trennung v. Stoffgem. auf Filtrierpapier, Grassmann u. Hannig. **R. 133,** 64
Elektrophorese in Filterpapier, Durrum. **R. 133,** 64
— Mikrotechnik, Durrum, **R. 133,** 64
Elektrophoret. Eiweißbestimmung., Fehlermöglichkeiten, Scholtan. **R. 132,** 59
Elektrophoret. Untersuchg., makro- und mikro- —, Schmengler u. Scholtan. **R. 132,** 59
Emulgatoren bei der GR-S-Polymerisation, Helin, Gyence u. a. **R. 133,** 145
Energieübertrag. u. Reaktionsgeschw. an metall. Oberfl., Schäfer. **R. 133,** 142
Enzyme, Chemie u. Methoden, Sumer u. Somers. **B. 132,** 174
Erdölprodukte, spektroskop. Analyse. Luther. **R. 132,** 58

Fadenmoleküle in fest. Körpern, Stuart. **R. 133,** 59
Fällung, Einfluß der Gelatine, Tezak u. Kratohvil. **R. 133,** 143
Farbfilme, Porosität, Eckhaus, Wolock und Harris. **R. 132,** 56
Fasern, Biegemodul mit Resonanz-Frequenz Methode, Kärrholm u. Schröder. **R. 132,** 179
— synth., Probleme, Dillon. **R. 133,** 57
Faserstoffe u. Schallwellen, Rath u. Merk. **R. 133,** 58
Feste Stoffe, Eigenschaften (Lehrbuch), Partington. **B. 132,** 176
Fette, Glyceridzusammenstzg. tierischer —, Quimby, Wille u. Lutton. **R. 132,** 55
Fibrinogenbestimmung, elektrophoret. u. gravimetr., Jahnke. **R. 132,** 54
Filme aus Emulsionen Polymerer, Eindringen von Wasser, Brown u. Scullin. **R. 133,** 150
Fliehkraftabscheider für festflüssige Systeme, Fitch u. Johnson. **R. 132,** 60
Fließkurven, registr. Viskosimeter, Helmes. **R. 133,** 154
Fließverhalten konzentr. Suspensionen, Williams. **R. 132,** 178
— v. Polyzetrafluoräthylen-Öl-Mischungen, Lewis u. Winchester. **R. 133,** 148
Flüssigkeiten in feinzerteilten Materialien, Nellensteyn. **O. 132,** 145
Flüssigkeitslamellen, Physik., Rodewald. **O. 132,** 100
Füllstoff-Dispergierung u. Kautschuk, Ekker. **T. 132,** 164
Füllstoffverstärkung u. Thixotropie, Houwink. **T. 132,** 164

Gärungsversuche, Beendigg. der Hauptgärung, Johnston. **R. 133,** 63
Gasruß, Struktur u. Eigenschaften, Schaeffer, Smith u. a. **R. 133,** 138
— Verstärkerwirkung im Kautschuk, Studebaker. **T. 132,** 166
Gelatine, Einfluß des Chromalauns auf physikal. u. chem. Eigensch., Pouradier, Roman u. a. **R. 132,** 56
— Einfluß auf Kristallisat.- u. Koag.-Geschwindigkt. bei Fällung, Tezak u. Kratohvil. **R. 133,** 143
Gelatinesole, Temperaturabhängigkt. der Viskosität, Groome. **R. 133,** 151
Gelmantel u. Befruchtung, Rudenberg. **R. 132,** 53
Geschichte der Chemie, Übersichtstabellen, Walden. **R. 133,** 137
Gewebekulturen, Garber. **R. 133,** 151
Gießerei-Kerne, Trocknung, Roll u. Brust. **R. 132,** 57
Glas, Angreifbarkeit bei p_H nahe 7, Schröder. **R. 132,** 180
— dielektr. Verluste, Stevels. **T. 132,** 45
— dünnwandig. Hohlglaskörper, Thomas. **T. 132,** 44
— Oberfläche d. Formenwand u. Strömg., Gierich. **T. 132,** 44
— quantitative spektrochem. Gesamtanalyse, Hegemann. **T. 132,** 45
— Wärmefortleitg., Geffken. **T. 132,** 45
Glas-Metallverschmelzungen, Vakuumdichte, Düsing, **T. 132,** 44
Glasschmelzprozeß, Wärmebedarf, Kröger. **T. 132,** 45
Glastechn. Interferenz- u. Schlierenaufnahmen, Schardin. **T. 132,** 44
Glasverstärkte Schichtstoffe aus Polyester-Plasten, Biefeld und Philipps. **R. 133,** 147
Glucose, Galaktose u. Lactose, Dipolmomente von Derivaten, Ramakrishna. **O. 132,** 30
Glykogen, menschliches, Illingworth u. Cori. **R. 132,** 55
— u. Verzweigungsenzyme, Larner. **R. 133,** 61
— u. Amylopektine, Struktur, Illingworth, Larner u. a. **R. 132,** 53
— u. Amylopektine, Struktur, Larner u. Illingworth. **R. 132,** 53
Glykogenspeicherkrankheit, Cori, G. T. u. C. F. Cori. **R. 132,** 54
Gold- u. Silberscheideanstalt, Jubiläumsbericht, Aus Forschung und Produktion. **B. 132,** 174
Graphitiert. Kohlenstoff, Röntgenstrahl-Beugungsstudie, Walker, McKinstry u. a. **R. 133,** 53
Grenzflächen, Einfluß auf Polymerisation, Ehlers. **O. 133,** 112
Grenzflächenenergie an spröden Körpern, Ramsauer. **R. 132,** 180
Grenzflächenspannungserhöhung durch Oberflächenreaktion, Netter. **R. 133,** 141
Guayule-Kautschuk, Clark, Banigan u. a. **R. 132,** 49
Gummimischungen, Reibungskoeffizient, Späth, **R. 132,** 49
Haarkeratin, Elastizität, Meyer, van der Wyk u. a. **R. 133,** 59
Hartgummi, aus Hevea-Latex, Houwink, de Vries u. a. **R. 132,** 50
Hefe, Bruchbildg., Lüers, **R. 133,** 63
HI-SIL in weißen Naturkautschuken, Wolf, Gage u. a. **R. 132,** 49
Hochmolek. Lösungen, Teilchengröße u. Form, Moll. W.T.S. **132,** 35
Hochpolymere, Fließen u. Spritzgießen, Toor u. Eagleton. **R. 133,** 57
— Molekulargewichtsbest., Stoeckhert. **R. 133,** 150
— thermische Daten v. Polystyrolen, Überreiter u. Otto-Laupenmühlen. **O. 133,** 26
— Körper, molekulare Ordnungszust., Stuart. **R. 133,** 53
Hydrargilit, Elektronenbestrahlg. u. Oberflächenzustand, Suzuki, W. K. **133,** 50

Institut Francais du Caoutchouc, Jahresbericht (1952), Hublin. **R. 132,** 50
Ionen, organ. papierchromatogr. Bestimmung, N. Tewari. **W. K. 133,** 132
Ionenaustausch, Kunin u. McGarvey. **R. 132,** 46
Ionenaustauscherharze, Aktivitätskoeffiz. diffusionsfähig. Ionen, Gregor u. Gottlieb. **R. 133,** 150
— Wasserdampfabsorption, Gregor, Sundheim u. a. **R. 133,** 150
Ionenaustauscher-Papier, Herstellg. u. Anwendg., Lautsch, Manecke u. a. **R. 132,** 60

K s. auch C
Kalander-Problematik, Fröhlich. **T. 132,** 167
Kaliumbichromat, rhythmische Kristallisation, Schaaffs. **O. 133,** 65
Kartoffelstärke, I. Untersuchg. zur Säurehydrolyse, Ulmann. **R. 133,** 55
Katalase, an Wasser-Luft-Grenzfläche, Kaplan. **R. 133,** 139
Kautschuk s. auch Gummi
— Abriebwiderstand v. vulk. Weich-—, Herzog u. Burton. **R. 132,** 50
— Alterung. Schneider. **T. 132,** 164
— Depolymerisation in GR-S-—Mischungen, Taft, Duke u. a. **R. 133,** 144
— Dispergierung v. Füllstoffen, Ecker. **T. 132,** 164
— dynam. Dämpfung u. E.-Modul, Ecker. **T. 132,** 167
— Erwärmung u. Zerstörung v. Vulkanisaten b. dynam. Beanspruchg. Kainradl. **T. 132,** 165
— Federn aus — unter hydrostat. Druck, Jarret, **R. 133,** 56
— Füllstoffe u. Gasdurchlässigkeit, van Amerongen. **T. 132,** 165
— im Latexzustand, Plastizierg., Conté. **R. 132,** 49
— mikroskopische Untersuchg. des Zerreißvorganges, Kruse. **T. 132,** 167
— Polymerisation von GR-S-—bei niedrigen Temperat. Howland, Neklutin u. a. **R. 133,** 144
— d. Reifen auf dem Acker, Meyer. **T. 132,** 165
— spannungsopt. Untersuchg. u. Ermüdungserscheinungen, Angioletti. **T. 132,** 164
— Verstärkg., d. Gasruße, Studebaker. **T. 132,** 166

Kautschuke mit Öl angereichert, Weinstock, Storey u. a. **R. 133,** 145
— peptisierter in der Industrie, Giger. **R. 132,** 49
Kautschuk-Füllstoffe, natürl. kieselräurehalt. —, Kaoline u. Kreiden, Meyer. **T. 132,** 164
— titr. Untersuchg., Meyer. **T. 132,** 165
Kautschuk-Hilfsstoffe, quantitat. Bestimmg., Scheele u. Gensch. **T. 132,** 167
Kautschuklaboratorien, franz., Le Bras **T. 132,** 164
Kautschukmilch, rheolog. Untersuchg. Broese. **T. 132,** 164
Kautschukoxydation, Studium mit Isotopenmethode, Kirshenbaum, Streng u. a. **R. 132,** 49
Kautschukplast. Mischungen, mech. u. therm. Vorgänge bei Verformung, Kiesskalt. **T. 132,** 167
Kautschuk-Ruß-Systeme, elektr. Messung., Kickstein. **T. 132,** 166
Kautschukvulkanisate, Aktivrußverteilg., Kruse. **T. 132,** 165
— Sauerstoffkonz. u. Alterung, Shelton u. Cox. **R. 132,** 48
Keratinfasern, Heterogenität, Mercer. **R. 133,** 58
Knochensubstanz, Modellversuch zum Wachstum, Thiele u. Andersen. **R. 133,** 61
Koagulation- u. Peptisations-Mechanismus, Težak, **R. 133,** 143
Kohlenstoff, Naßoxydation, Tamaru. **O. 133,** 97
Kohlenwasserstoff-Flammen, Strömungsdoppelbrechung, Pepperhoff. **O. 133,** 123
Kohleteere, Wirkung v. Leim, Sarkar. **O. 132,** 24
Kollagen, Adsorption v. Wasserdampf an Derivat., Green u. Ang. **R. 133,** 58
— freie Aminogruppen, Bowes u. Moos. **R. 133,** 56
— u. Gelatine, Endgruppenbestg., Grassmann u. Hörmann. **R. 133,** 53
Kontaktwinkel, Youngsche Gleichung, Good. **R. 133,** 140
Kopolymere, „Block"- u. „Graft"- —, Mark. **R. 132,** 178
Korrosion in chem. Betrieben, Werner. **R. 132,** 57
— der Metalle, Schikorr. **R. 132,** 58
Kraftfahrzeugbereifungen, elektrostat. Ladung, Stein. **T. 132,** 166
Kraftfahrzeugreifen, Abrieb, Kern. **T. 132,** 165
Kristalltrachtbeeinflussung als Adsorptionsproblem, Seifert. **R. 133,** 141
Kristallwachstum v. Ionenkristallen mit orient. makrom. Einschl., White, Elmes u. a. **W. K. 132,** 147
Krotonat (Na-)/Wasser, Viskositätsmessungen, Bose und Misra. **O. 133,** 110
Kugeln, Bildg. kl. Kugeln durch Auftlg. v. Flüssigkeits-Zylindern, Kuhn. **O. 132,** 84
Kunstfasern, techn. Entwicklg. Quig. **R. 133,** 58
Kunstharze mit Epichlorhydrin, Schrade. **R. 133,** 149
Kunststoffe, langzeitg. Beanspruchg., Grimm. **R. 133,** 149
— Prüfmethodik für Kriecherscheinung, Nitsche. **R. 133,** 57
— spezif. Wärme u. Temperatur, Gast. **R. 133,** 150
Küpenfärbungen, Seifen-Nachbehandlg., Sumner, Vickerstaff u. a. **R. 133,** 60
Kutikulartranspiration, Härtel u. Vukovits. **R. 132,** 53

Landwirtschaftl. Versuchsstationen, Untersuchungen, Boischot. **R. 132,** 55
Latex, elektrophoret. Beweglichkt. von Hevea-—, Bowler. **R. 133,** 145
— Filme aus Tieftemperatur GR-S-—, Brown, Messer u. a. **R. 133,** 146
— gelbe Fraktion, van Gils. **R. 132,** 50
— Plastizieren eines synthet. —, Dillon, Bradford u. a. **R. 133,** 54
Latexfarben, Filmbildung Henson, Taber u. a. **R. 133,** 144
— — Pigmentierung, Melsheimer u. Hoback. **R. 133,** 56
— Viskositäts-Stabilität, Bixler, **R. 133,** 144
Latex-Prüfverfahren, van den Tempel. **T. 132,** 167
Lebensmittelverarbeitung, Zerkleinerung v. Weichstoffen, Mialki. **R. 132,** 55
Lichtstreuung von solvatisiert. Kolloidteilchen, Evva. **O. 133,** 79
Liesegang-Ringe v. Silberchromat, I. u. II., Varma u. Gosh. **O. 133,** 32, 34
Liesegangsche-Phänomene in geneigten Röhren, Katsurai u. Mikawa. **W. K. 132,** 34
Lignin-Natur-Kautschuk-Kopräzipitate, Vulkanisation, Griffith u. MacGregor. **R. 132,** 47
Lignin, Verwendung zur Herstllg. von Plasten, Scipioni, **R. 133,** 143
Lysinpolypeptide, Synthese, Becker u. Stahmann. **R. 133,** 60

Magermilchgerinnung, elektronenmikroskop., Baud, Morard u. a. **R. 153,** 55
Makromolekulare Stoffe, Nomenklatur, Huggins. **R. 133,** 64
Makromoleküle, Nomenklatur, Staudinger. **R. 133,** 64
Membranpotential v. Bindegewebsmenbranen, Manecke u. Otto-Laupenmühlen. **R. 133,** 61
Metallfilme, Gassorption, Tompkins. **R. 133,** 140
„Popcorn"-Polymerisation, Immergut. **R. 133,** 149
Metall, Oberflächen, Energieübertrag. u. Reaktionsgeschw., Schäfer. **R. 133,** 142
Metallspritzverfahren in Gießereien, Reininger. **R. 132,** 57
Metallverbindungen, kunstharzverklebte, Frey. **R. 132,** 57
Methacrylsäuremethylester, Abbruchreaktion bei Polymerisat., Bonsall, Valentine u. a. **R. 133,** 147
Methacrylsäuremethylesterpolymerisation, Grassie u. Vance. **R. 132,** 51
Mikrobiolog. resistent. Wolle, Zahn und Wilhelm. **R. 133,** 58
Mikroelektrophoret. u. mikroionophoret. Technik, Durrum. **R. 133,** 64

Mikroskop, Anleitung z. Gebrauch, Barer. B. 132, 46
Mikrosomen, Fluorochromierung, Drawert. R. 132, 52
Mischungen (Mixtures), Guggenheim. B 133, 52
Mitochondrien, Janusgrün-B-Färbung, Lazarow, Cooperstein u. a. R. 133, 151
Mitose, Einfluß v. Hydratation u. Dehydrat., Molé-Bajer. R. 132, 52
Molekularsiebtrennungen, Barrer u. Robins. R. 133, 54
Monomolekulare Schichten auf Metall, Wechselwirkung, Wolstenholme u. Schulman. R. 133, 142
— Sorption von Dämpfen, Dean. O. 133, 117
Mooney-Viscometer, Baader. T. 132, 166
Morpholog. Struktur, fest. Körp. mit Fadenmolek., Stuart. R. 133, 59
Muskelproteine, kontraktile, Szent-Gyorgyi. R. 133, 152
Myosin, Actin und ihre Wechselwirkg., Johnson u. Landolt. R. 133, 151
Myxomyceten, elektr. Potential u. Erregungsvorgang, Diannelidis u. Umrath. R. 133, 62

NAPHTHOL-AS, Ultrarot-Untersuchg. über Wasserstoffbrücken, Hoyer. O. 133, 7
Natrium-Phenol-Resol, Säurehärtung, Ehlers. O. 132, 7
— Härtung mit Säuren, Ehlers, Bratfisch u. Festl. O. 132, 2
Naturkautschuk-Ruß-Mischung, Compagnon u. Liponski. R. 132, 50
Naturkautschuk-Vulkanisate, Vernetzung. Adams u. Johnson. R. 133, 145
Neoprene-Verarbeitung, De Puy. R. 132, 163
Nickelfolien, Kinetik d. Bildg. v. Oxydschichten, Moore u. Lee. R. 133, 53

Oberflächen, Störzentren, Schwab. R. 133, 54
— Struktur u. Adsorption, Cabrera. R. 133, 53
Oberflächendiffusion u. aktive Bereiche, Patterson. R. 133, 55
Oberflächenenergie, Saccharose, Hook u. Kilmartin. R. 133, 141
Oberflächenfilme auf Festkörpern, Phasenumwandlungen, Smith. R. 133, 141
Oberflächenspannung u. Adsorption, Defay u. Prigogine. B. 132, 177
— v. Lösungen v. Molekülen versch. Dimension., Prigogine u. Sarolea. R. 132, 178
Oberflächenviskosimeter, Prinzip konzentr. Ringe, Chaminade, Dervichian u. a. R. 132, 59
Organische Chemie, präparative, Ziegler. B. 133, 137
— Methoden, Sauerstoff-Verbindungen, Müller. B. 132, 175
Orientierte Verwachsg. v. Kristallen organ. Verbindungen, Willems. R. 133, 138

Papierchromatographie, radiale, Weil. W. T. S. 132, 149
— Trennungseffekt, Reindel u. Hoppe. R. 132, 46
Papierchromatographisch. Verfahren für Auffindung u. Identifizg. organ. Ionen, N. Tewari. W. K. 133, 132
Papierelektrophoresen, Auswertg., Hermann und Oberhausen. R. 133, 154
Paul-Ehrlich-Institut, zum 50jährigen Bestehen, Prigge. B. 132, 174
Peptidendgruppen, Nachweis als Dimethylaminosäuren, Ingram. R. 133, 61
Periplaneta amer. L, Feinbau d. Fibrillen, Pfaff. R. 133, 59
Perlon für Reifen u. a., Jehle. T. 132, 166
Perlonseide, Verstreckung u. physik. Eigenschaften, Böhringer. R. 133, 59
Permeation, selektiv., Rummel. R. 132, 54
Pflanzenzellen u. oberflächenakt. Substanzen, Mirimanoff. R. 132, 52
Phasenbegriff bei mehrschichtig. Adsorbaten, Innes. R. 133, 140
Phasenumwandlungen in Oberflächenfilmen auf Festkörpern, Smith. R. 133, 141
Phosphor, Thermokraftvariationen bei Gelat.-Farbstoff- —, Gombay. O. 133, 40
Photograph. Schichten, Körnigkeit, Broz u. Weber. R. 133, 138
Photosynthese, Havinga, Lynch u. a. R. 133, 62
Physik. Chemie, aktuelle Probleme, Thilo. B. 133, 137
— Einführung, Hammett. B. 132, 175
Physiologie, Grundriß der allgemeinen —, Heilbrunn. B. 132, 177
Plasmahautschichten, Höfler. R. 132, 53
Plasmalemma, Cholnoky. R. 132, 53
— v. Amoeba proteus, Bairati u. Lehmann. R. 133, 151
Plasmen, Resistenz pflanzl. — gegen 2,4-D., Biebl. R. 132, 52
Plastisches Fließen in Polyamidfilmen, Kauffmann u. George. R. 132, 179
Plastizierungsbeschleuniger von Kautschuk, Montu. R. 132, 47
Plastometer, vergleichende Messg., Bannasch. T. 132, 166
Pneumatische Meß- u. Steuergeräte, Wannow. T. 132, 167
Polarographie, Kolthoff u. Lingane. B. 132, 175
Polyallylalkohol-Ester als Schutzanstrichträger, Cox, Jerabek u. a. R. 133, 150
Poly-α-chlorvinylessigsäure, viscosimetr. Unterschg., Kocher u. Sadron. R. 133, 150
Polyamide, chem. Bestimmg. v. Aminogruppen, Zahn u. Rathgeber. R. 133, 59
Polyamidfilme, plast. Fließen, Kauffmann u. George. R. 132, 179
Polyäthylen u. a., Schmelzvorgang, Ueberreiter u. Orthmann. O. 132, 1
— Fließen v. geschmolz. —, Tordella u. Joly. R. 133, 154
— oxydative Alterung, Biggs u. Hawkins. R. 133, 148
— Isolationshüllen, innere Spannungen, Kortsch. O. 133, 91
Polydimethylsiloxane, Verbrennungs- u. Bildungswärmen, Thomson. R. 133, 139

Polykondensationsreaktion, Kinetik einer nicht-katalysiert. —, Davies u. Hill. **R. 132,** 46
Polymere, Dehnung weicher — unter konst. Zugspannung, Dahlquist u. Hatfield. **R. 133,** 149
Polymere u. Detergentien, wechselseitige Wirkung, Saito. **O. 133,** 12
Polymerisation, Einfluß v. Grenzflächen, Ehlers. **O. 133,** 112
— u. Kettenabbruch bei Methacrylsäuremethylester, Grassie u. Vanze. **R. 132,** 51
Polymerisationsreaktionen, Formales u. Reales, Patat. **R. 132,** 50
Polystyrol, adiabat. Kompress. u. Expansion. Toor u. Eagleton. **R. 133,** 53
— Volumen u. Temperatur, Millane u. McLaren. **R. 133,** 57
— thermische Daten v. vernetzten —, Ueberreiter u. Otto-Laupenmühlen. **O. 133,** 26
Polystyrolfasern und Borsten, Cleerman, Karam u. Williams. **R. 132,** 51
Polytetrafluoräthylen, Bestrahlg., Ryan. **R. 133,** 148
Polytetrafluoräthylen-Öl-Mischungen, Fließverhalten, Lewis z. Winchester. **R. 133,** 148
Polyurethane, Vulcollan., Müller, Bayer, Petersen u. a. **R. 132,** 51
„Popcorn"-Polymerisation, Immergut. **R. 133,** 149
Portlandzement-Mörtel mit Polyvinylacetat-Emulsionen, Geist, Amagna u. Mellor. **R. 132,** 56
Proteine, Neurath u. Bailey. **B. 133,** 136
— u. Farbstoff, Wechselwirkg., Oster. **R. 133,** 60
— Röntgenstrahluntersuchg. d. Struktur v. globulären —, Riley u. Arndt. **R. 133,** 153
Proteinfasern, Beanspruchg. auf Zug, Susich u. Zagieboylo. **R. 133,** 59
Protoplasma, Feinstruktur in gesund. u. viruskrank. Zellen, Wyckoff. **R. 133,** 152
— Wasserpermeabilität, Seemann. **R. 132,** 52
Protoplasma-Komponenten, elektronenmikroskop., Sponsler u. Bath. **R. 132,** 53
Pulvermetallurgie, 1. Plansee Seminar, Benesovsky. **R. 132,** 46
— Erzeugung v. Dauermagneten, Hotop. **R. 132,** 57

Quecksilber, Verdampfung aus Lösung eines Mercurosalzes, De Jonge. **R. 133,** 53
Quecksilbersulfosalizylsäuresol, Neutralsalze u. Leitfkt., Singh u. Prakash. **O. 133,** 38
Quecksilbertropfelektrode, Einfluß schwerlösl. organ. Subst., Gupta. **O. 132,** 21

Radioaktivität, Anwendung in d. Chemie, Wahl u. Bonner. **B. 133,** 52
– Na in Valonia, Brooks. **R. 132,** 53
Rattenleber-Kern, Anderson. **R. 132,** 52
Rechenaufgaben, Kalorisch-chemische, v. Stakkelberg. **B. 133,** 51
Rheologisches Diagramm, de Waele und Lewis. **O. 133,** 86
Rizinusoleate, Löslichkeit u. Quellfähigkeit von Metall —, Patton u. Lindlaw. **R. 133,** 139
Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an dichtgepackt. koll. Syst., Kahovec, Porod u. a. **O. 133,** 16
Rostschutz, Gerhardt. **R. 132,** 58
– Machu. **R. 132,** 58
– mit Bleiseifen, Hebberling. **R. 132,** 58
Rückprallelastizität v. elast. Hochpolymeren, Schulz. **R. 133,** 57
Rückprallversuch, Stoffbeanspruchg. u. innere Dämpfung, Schreuer. **O. 132,** 75
Ruß u. Oxydation v. Naturkautschuk, van Amerongen. **R. 132,** 48
Rußе u. helle Verstärkerfüllstoffe, elektronenmikroskop. Untersuchg., Weichan. **T. 132,** 165
Rutin, Wirkung auf die Blut-Hirnschranke, Quadbeck u. Randerath. **R. 133,** 152
Rhythmische Kristallisation d. Kaliumbichromats, Schaaffs. **O. 133,** 65

Saccharose, Oberflächenenergie, Hook u. Kilmartin. **R. 133,** 141
Schallwellen u. Faserstoffe, Rath u. Merk. **R. 133,** 58
Schäume, vergleichende Bestimmg., Peters. **R. 133,** 63
Schaumzerstörende Wirkung von Malzfett, Harreis. **R. 133,** 63
Schlieren i. Glas, Löffler. **T. 134,** 44
Schmelzen von Polyäthylen u. and. Hochpolymeren, Überreiter u. Orthmann. **O. 132,** 1
Schmieröl, rheol. Verhalten unterhalb s. Fließpunktes, Jones u. Tyson. **R. 133,** 154
Schutzkolloidsolvathülle bei Silberhydrosolen (Trübung), Evva. **O. 133,** 79
Schwammgummi, Fortschritte bei Herstellung, Hublin. **R. 132,** 47
Serum, Azorubinbindefähigkeit, Westphal, **R. 133,** 60
Serum-Eiweißfraktionen, Trennung mittels Elektrophoreseapparatur, Esser, Heinzler u. a. **R. 132,** 60
Serumeiweißkörper, Fraktionierung, Hinsberg. **R. 132,** 60
– Fraktionierung, Scholtan. **R. 132,** 60
Serum-Eiweiß-Stoffe, Papierelektrophorese, Scarica. **R. 133,** 154
Serumphosphohexoseisomerase, Bodansky. **R. 133,** 61
Serumproteinfraktionen, Bindung von Fettfarbstoffen, Wunderly u. Pezold. **R. 133,** 61
Silane, Alkylhalogensilane, Etienne. **R. 133,** 139
Silberchloridhydrosole mit Schutzkolloidsolvathülle, Trübung, Evva. **O. 133,** 79
Silberchlorid-Sole, Koagulation, Tezak und Kratohvil. **R. 133,** 143
Silberhalogenid-Sole, Koagulation, Herak u. Tezak. **R. 133,** 143
Silicium, Darstellg. v. Schwefelderivaten, Etienne. **R. 133,** 139
Silikon-Kautschuk, Füllstoffe, Spencer, Davis u. a. **R. 133,** 146
Silikonkautschuke, Morel. **R. 133,** 146
Sinterhartmetalle, Aufbau, Eigenschaften und Anwendung, Merz. **R. 132,** 58

Sinterung und Festkörperaktivität, Hedvall. R. 132, 56
— v. Silber-Verbundkörpern. Palme. R. 132, 58
Sorption v. Dämpfen durch monomolekulare Schichten, Dean. O. 133, 117
— v. Gasen an Metallfilmen, Tompkins. R. 133, 140
— v. Mischungen, I., Barrer u. Robins. R. 133, 54
Sorptionsgleichgewicht bei Polyisobutylen-Kohlenwasserstoff. Prager, Bagley u. a. R. 133, 140
Spritzgießen v. Hochpolymeren, Energieumwandlung, Toor u. Eagleton. R. 133, 57
Strömungsdoppelbrechung in leuchtenden Kohlenwasserstoff-Flammen, Pepperhoff. O. 133, 123
Styrol, Polymerisation mit Titanchlorid, Plesch. R. 133, 148
Subelat, Zusatzstoff für Kautschuk, Le Foll. R. 133, 57
Synth. Fasern, Probleme, Dillon. R. 133, 57

Tagungsber. 52. Hauptversammlg. d. Deutsch. Bunsengesellsch. i. Duisburg, Mai 1953, Broens u. Jung. T. 132, 162
— 13. Hauptversammlg. d. Deutsch. Kautschukgesellsch. i. Goslar, Mai 1953, Peter. T. 132, 163
— Glastechnische Tagg., Rehm. T. 132, 44
Tagungsbericht: Tag d. Arbeitsgem. Schwebstofftechn., Mainz 1953, v. Eichborn. T. 133, 133
Teere u. Bitumina, Brechpunkt, Ridgen u. Lee. R. 132, 59
Terylen, Entwicklung, Whinfield. R. 132, 179
Terylenfilme, Bestimmung d. Struktur mitt. polarisiert. Ultrastrahlung, Miller u. Willis. R. 132, 51
Therm. Akkomodationskoeffizient v. Gasen, Eggleton u. Tompkins. R. 133, 54
Tone, Benetzungs- u. Reaktionswärmen an Aktiv- —, Balduin u. Wieden. R. 132, 56
— koll. Dispers., Weblus. O. 132, 16
Tonerdehydratabscheidung nach Bayer, Herrmann. R. 133, 154
Tonsuspensionen, Filtration, v. Engelhardt. R. 132, 56
Topo-chem. Reaktion an Einkristalloberflächen, Pfefferkorn. R. 132, 57
Trennung v. Stoffgemisch. im elektr. Feld, Grassmann u. Hannig. R. 133, 64
Trübungstitration kleinster Sulfatmengen, Wickbold. R. 132, 59

Vernetzung, bei Mischpolymerisation, Loshaek u. Fox. R. 133, 149
— bei Naturkautschuk-Vulkanisaten, Adams und Johnson. R. 133, 145
Virus, Größenverteilg. v. Tabak- — u. Darstellungsmeth., Baudet, Croissant u. a. R. 133, 153
— phys.-chem. Eigenschaften (Mäuse-Encephalomyelitis), Leyon. R. 133, 152
— physiko-chem. Untersuchg. an Mohrrübenmosaik —, Markham. R. 133, 152
Viskosimeter, registrierendes —, zur Aufnahme v. Fließkurven, Helmes. R. 133, 154
Viskosimetrische Tabellen u. Tafeln, Siebeneck. B. 132, 45
Viskositätsmessungen bei Wasser/Na-caprylat, Bose u. Misra. O. 133, 108
— bei Wasser/Na-krotonat, Bose u. Misra. O. 133, 110
Vitalfärbbarkeit versch. Closterien, Höfler u. Schindler. R. 133, 62
Vitamin C, papierchromatogr. Identif., Tegethoff. R. 133, 140
„Vulcollan", 9. Mitt. über Polyurethane, Müller, Bayer, Petersen u. a. R. 132, 51
Vulkanisation, mit Mercaptobenzotiazol (35 Schwefel), Auerbach. R. 133, 146

Wachstum in Farn-Prothallien, Reuter. R. 132, 53
Wärmefortleitung i. Glas, Geffken. T. 132, 45
Wärme- u. Stoffaustausch i. Verfahrenstechnik, Aufgabensammlung, Matz. B. 132, 174
Wasch- u. Schaumbildungsvermögen d. Syst.: Alkyl — Arylsulfonat — Seife — Natrium — Carboxymethylzellulose, Vaughn, Suter u. a. R. 132, 51
Weichmacher, kurzkett. Polyester, Koroly u. Beaves. R. 133, 148
Wolle, Alkylenbiscysteine, Zahn u. Wollemann. R. 133, 58
Wollfasern, Kräuselung, Horio u. Kondo. R. 133, 59

Xylanschwefelsäureestern, radioaktiv., Hoffmann, Husemann u. a. R. 133, 61

Zellulose, Baumwoll-Z. m. vermind. Anteil, Segal, Nelson u. a. R. 133, 59
— Hexamethylendiisocyanat, Krässig. B. 133, 144
Zelluloseäther in Lösung, Oberflächenspannung, Stawitz, Krämer u. Klaus. O. 133, 69
Zellulosefaser u. Ione n-, Dipol- u. Molekül-Komplexe, Bartuneck. O. 133, 128
— magnet. Anisotropie, Loeb u. Welo. R. 133, 59
Zellulosehydrolysat, krist. d-Glukose, Whistler u. Smart. R. 132, 178
Zellulose-Reyon f. Gummiindustrie, Pieper. T. 132, 166
Zellwände, Entladungspunkt pflanzl. —, Kinzel. R. 132, 52
Zermahlungsvorgänge, Kinetik I. und II., Theimer. O. 132, 134, 133, 44
Zinnoxyd, hydratisiert., Fällg. d. lösl. Hydroxyde, Kulshrestha, Dey u. a. O. 132, 143

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen und Marburg/L.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Geschäftsstelle: Dr. F. Peters, Hagen/Westf., Blumenstraße 15

Zahlungen sind zu richten an Kolloid-Gesellschaft e. V., Postscheckkonto Hamburg Nr. 50489.

Neue Folge Nr. 13 *November 1953*

Vorstandssitzung

Am 18. 9. 1953 fand im Hotel „Reichshof" in Hamburg eine Vorstandssitzung im erweiterten Rahmen statt. Es waren anwesend die Herren Prof. H. Erbring-Köln, Prof. F. H. Müller-Marburg, Prof. Dr. H. Thiele-Kiel, Doz. R. Jäger-Homburg, Dr. R. Köhler-Düsseldorf, Prof. J. Reitstötter-München, Prof. W. Scheele-Hannover und Dr. D. Steinkopff-Darmstadt.

Es wurde beschlossen, daß wie bisher alle 2 Jahre eine Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft stattfindet, und zwar wenn irgend möglich im Zusammenhang mit der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker. In den tagungsfreien Jahren sollen gegebenenfalls kleinere Diskussions-Kolloquien über Spezialthemen abgehalten werden.

Der Geschäftsführer berichtet, daß die Zahl der Mitglieder seit 1951 um 75% gestiegen ist. Die eingehenden Mitgliedsbeiträge sollen ausschließlich für die Tagungen verwandt werden, insbesondere auch zur Unterstützung von Studierenden, die der Tagung beiwohnen möchten.

Es wird vorgeschlagen, Herrn Dr. h. c. Theodor Steinkopff-Dresden zum Ehrenmitglied zu ernennen. Der Vorschlag wird einstimmig vom Vorstand angenommen.

Studenten können künftig zum ermäßigten Beitrag von 2,– DM je Jahr in die Gesellschaft aufgenommen werden.

Hauptversammlung

Am Sonnabend, 19. 9. 1953, begann im Hörsaal des Physikal. Institutes der Universität Hamburg die Kolloid-Tagung. Zu Beginn der Tagung begrüßte der Vorsitzende, Prof. H. Erbring, die erschienenen Mitglieder und Gäste und gedachte unserer seit der letzten Tagung verstorbenen Mitglieder Prof. James W. McBain, USA, Prof. Joh. Böhm, früher Prag, Prof. Rudolf Höber, früher Kiel.

Am Abend waren die Mitglieder zu einem geselligen Beisammensein in der Mensa vereinigt.

Mitgliederversammlung

Am 20. 9. 1953, 8.30 Uhr, fand die ordentliche Mitgliederversammlung statt. Der Vorsitzende gab einen kurzen Bericht über die Entwicklung der Gesellschaft, worauf nach vorangegangener Kassenprüfung dem Vorstand Entlastung erteilt wurde. Es folgte sodann die Vorstandswahl mit nachstehendem Ergebnis: Vorsitzender: Prof. H. Erbring-Köln, stellvertr. Vorsitzende: Prof. F. H. Müller-Marburg, Prof. W. Scheele-Hannover, Geschäftsführer: Dr. F. Peters-Hagen. Dr. K. H. Imhausen sowie Prof. H. Thiele scheiden aus dem Vorstand aus. Der Vorsitzende dankte für ihre Mitarbeit.

Die Mitgliederversammlung beschloß auf Vorschlag des Vorstandes, Herrn Dr. h. c. Theodor Steinkopff-Dresden die Ehrenmitgliedschaft zu verleihen in Anerkennung seiner seit Jahrzehnten bestehenden engen Verbundenheit mit der Gesellschaft, in Anerkennung für seine langjährige und erfolgreiche Mitarbeit als Schatzmeister im Vorstand der Gesellschaft und in Anerkennung seiner Förderung des kolloid-wissenschaftlichen Schrifttums.

Im Anschluß an die Mitgliederversammlung um 9 Uhr wurde die wissenschaftliche Arbeitstagung fortgesetzt.

An der Tagung der Hauptversammlung nahmen etwa 400 Personen teil. Die Vorträge einschließlich Diskussionsbemerkungen werden wie bisher in der Kolloid-Zeitschrift veröffentlicht.

Tagungen und Kongresse

Der Jahreskongreß der Canadian Pulp and Paper Association Technical Section findet vom 27. bis 29. 1. 1954 in Montreal statt.

Eingeladen

Dr. Kämmerer, Privatdoz. f. organ. und makromolekulare Chemie a. d. Universit. Mainz, wurde zu Gastvorles. a. d. Universit. des Saarlandes in Saarbrücken über organ. Chemie eingeladen.

Prof. Dr. A. Münster, Frankfurt/M., wurde zu Gastvorträgen im Institut für theoret. Physik der Univers. Leiden im Ehrenfest-Kolloquium über allgemeine Probleme der statistischen Mechanik und im Kunststoff-Institut Delft über die Theorie der hochmolekularen Lösungen eingeladen.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Ernannt

Prof. Dr. L. Hock, Gießen, wurde zum Honorarprof. f. Kolloidchemie und angew. physik. Chemie an der Justus-Liebig-Hochschule Gießen ernannt.

Dipl.-Ing. Dr.-Ing. K. Winnacker, Vorsitzer des Vorstandes der Farbwerke Höchst, wurde zum Honorarprof. für angew. Chemie a. d. naturw. Fakultät der Univers. Frankfurt/M. ernannt.

Ehrungen

Prof. Dr. Dr. h. c. K. Alder, Köln, u. Prof. Dr. A. Tiselius, Upsala, wurden zu Ehrenräten des Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Madrid, ernannt.

Prof. Dr. G. Grube, Stuttgart, wurde von der T. H. Dresden die Würde eines Dr.-Ing. e. h. verliehen.

Prof. Dr. H. Mark, Dir. d. Institute of Polymer Research, Brooklyn (USA) wurde der Titel eines Dr. h. c. von der Univers. Upsala verliehen.

Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. Dr. rer. nat. h. c. H. Staudinger, Freiburg/Breisgau, wurde in Anerkennung seiner Verdienste um die makromolekulare Chemie der diesjährige Nobelpreis für Chemie zuerkannt.

Geburtstage

Prof. Dr. G. Scheibe, Direktor des Phys.-chem. und Elektrochem. Laboratoriums der T. H. München, feierte am 24. November seinen 60. Geburtstag.

Neue Mitglieder

Dr. Enrique Otero Aenlle, Santiago de Compostela, Facultad de Farmacia.

Dozent Dr. H. Albrecht, Düren, Gneisenaustraße 189.

Vereinigte Aluminium-Werke AG. Erftwerk, Dipl.-Ing. W. Helling, Grevenbroich, Schließfach 11.

Dr. Autenrieth, Hannover, Kaliforschungsstelle, Georgenstraße 39.

Dr. Johs. Behre im Hause Lehmann, Voss u. Co., Hamburg 1, Spadenteich 8.

Dr. Elfriede Brauer, Leipzig, C 1, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig, Linnéstraße 2.

Chemische Fabrik Kalk GmbH., Köln-Kalk, Kalker Hauptstr. 13.

Prof. Dr. Wolf von Engelhardt, Isernhagen N. S. bei Hannover, Am Kahlendamm.

Feldmühle, Papier- u. Zellstoffwerke AG. Düsseldorf-Oberkassel, Burggrafenstraße 7.

Prof. Dr. Hellmuth Fischer, Karlsruhe, Postfach 497 i. Fa. Siemens & Halske AG. Werkstoffhauptlaboratorium.

Dr. Hieron Fischer, Salzgitter-Ringelheim, Park 203.

Prof. Dr. R. Grau, Bundesforschungsanstalt für Fleischwirtschaft — Chemisch-Physikalisches Institut, Kulmbach, Blaich.

Prof. Dr. Wolfgang Graßmann, Miesbach, Tölzer Straße $12^{7}/_{2}$.

Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule Karlsruhe.

Dr. B. Jacobi, Marl/Westfalen, Lunastraße 19.

Dr. Ludwig Klebert, Leverkusen/Rhein, Bayerwerk.

Dr. Helmut Kettner, Kiel, Boninstr. 1.

Dipl. Phys. Heinz Krämer, Wiesbaden-Biebrich, Rheinstraße 28.

Dr. Paul Kubelka, Rio de Janeiro/Brasilien, Avenida Pasteur 404, L. P. M.

Dr. Günter Langhammer, Leipzig C 1, Physikalisch-chemisches Institut, Linnéstraße 2.

Mineralogisch-Petrologisches Institut und Museum der Universität Bonn, Direktor Prof. Dr. A. Neuhaus, Bonn, Poppelsdorfer Schloß.

Dr. rer. nat. Joachim Müller, Bad Homburg, Kantstraße 10.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Innsbruck, Vorstand Prof. Dr. E. Cremer, Innsbruck/Österreich.

Dir. Dr. H. Rüter, i. Fa. Gebrüder Giulini GmbH., Ludwigshafen/Rh.

Dr. Carl Adolf Schleussner, Frankfurt/Main, Waldfriedstraße 4.

Dr. Rudolf Schober, Kali-Chemie A. G., Hauptverwaltung, Hannover, Jakobistr. 9.

Helmut Schuller, München 25, Wessobrunnerplatz 4.

Sidol-Werke, Siegel u. Co. GmbH., Richard Jodl, Köln-Braunsfeld, Maarweg 29.

Dr. Gerhard Stampe i. Firma Draeger Werke, Lübeck, Moislinger Allee 53/55.

Dr.-Ing. Georg Strauch, Krefeld/Rhein, Minweg 42.

Dr. Ernst Süßespeck, Berat. Chemiker, Leipzig N 21, Straße der DSF 47.

Verstorben

Prof. Dr. Ir. F. J. Nellensteyn, Rijkswegenbouw-Labor., 's-Gravenhage, Holland, ist am 9. Okt. 1953 verstorben.

Für den Inhalt der Mitteilungen verantwortlich: Dr. F. Peters

Handbuch der Kolloidwissenschaft

in Einzeldarstellungen

Begründet von Wo. Ostwald

Band 1 **Licht und Farbe in Kolloiden**
Von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig
XIV, 556 Seiten mit 127 Abb. und 17 Tafeln. 1924. Brosch.
DM 28,80

Band 2 **Kolloidchemie der Stärke**
Von Prof. Dr. M. Samec, Laibach
XX, 509 Seiten mit 51 Abb. 1927. Brosch. DM 27,—

Band 3 **Dispersoidanalyse**
Von Prof. Dr. Dr. F.-V. von Hahn, Hamburg
XXIV, 553 Seiten mit 165 Abb. und 1 Tafel. 1928. Brosch. DM 22,—

Band 4 **Die Globuline**
Von Prof. Dr. M. Spiegel-Adolf, Wien
XVI, 452 Seiten mit 68 Abb. 1930. Ganzleinen DM 31,50—

Band 5 **Kolloidchemie der Seifen**
Von Priv.-Doz. Dr. E. L. Lederer, Hamburg
XVI, 430 Seiten mit 74 Abb. und 3 Tafeln. 1932. Brosch. DM 38,—

Band 6 **Kolloidchemie der Eiweißkörper**
Von Prof. Dr. W. Pauli, Wien und Dr. E. Valko, Ludwigshafen
2., völlig neubearbeitete Auflage
XIV, 356 Seiten mit 152 Abb. 1933. Vergriffen

Band 7 **Die Ultrazentrifuge**
Von Prof. Dr. The Svedberg, Stockholm und Dr. K. O. Pedersen, Upsala
XII, 433 Seiten mit 154 Abb. 1940. Vergriffen

Band 8 **Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke**
Von Prof. Dr. M. Samec, Laibach
X, 543 Seiten mit 127 Abb. und 279 Tabellen. 1941. Brosch. DM 25,—

Band 9 **Viskosität der Kolloide**
Von Dr.-Ing. W. Philippoff, Berlin
XV, 433 Seiten mit 254 Abb. 1942. Vergriffen

Einzelne Bände sind noch in beschränktem Maße lieferbar

VERLAG VON DR. THEODOR STEINKOPFF · DRESDEN

EB 19 1954

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von Prof. Dr. **Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950. Brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten, Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

Das vorliegende Buch ist eine ausgezeichnete Anleitung für das Praktikum, das sich besonders für Studierende der Kolloidchemie eignet. Es bietet einen Querschnitt durch das gesamte Arbeitsgebiet der Kolloidchemie, von den bekannten klassischen Versuchen bis zu den modernsten Methoden für Wissenschaft und Technik ... Der Studierende soll sich nicht nur eine gewisse Sicherheit im Experimentieren aneignen, sondern daneben auch zu selbständigem Denken angeregt werden.
Kautschuk und Gummi

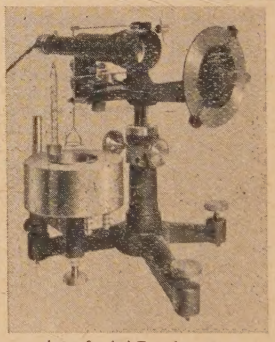
Der Verfasser hat in dem vorliegenden Werk eine Anleitung für das kolloidchemische Praktikum gegeben, die aus dem umfangreichen Gebiet eine große Fülle von Versuchen bringt, die mit einfachen Apparaturen und leicht zu beschaffenden Ausgangsmaterialien gut auszuführen sind. ***Kunststoffe***

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Erfahrener Betriebsleiter
(CHEMIKER)

langjährig in der chemisch-technischen und Glasindustrie tätig, sucht entsprechenden neuen Wirkungskreis

Angebote unter StG 701 an den Verlag erbeten



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Kolorimeter
Spektroskope
Spektrographen
Monochromatoren
Photometer
Mikro-Photometer
Tensiometer

A. KRÜSS
Opt. Mech. Werkst.
HAMBURG 39a

Langjähriges Mitglied der Kolloid-Gesellschaft steht jederzeit Interessenten an modernen

Magnet-Tonband-Diktaphonen

beratend und mit Auskünften über Konstruktionen und Bezugsquelle zur Verfügung

Anfragen unter StG 702 an den Verlag erbeten

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 132 und 133 (jeweils 2 Bände für einen Einband)
sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35